

ven Formen synthetisiert: „ $[^3\text{H}]1$ “ ist an den 2- und 4-Positionen tritiiert und weist eine spezifische Aktivität von $1.26 \text{ TBq mmol}^{-1}$ ($34.2 \text{ Ci mmol}^{-1}$) auf, $[^{14}\text{C}]1$ mit einer spezifischen Aktivität von $500 \text{ GBq mmol}^{-1}$ ($135 \text{ mCi mmol}^{-1}$) ist mit ^{14}CO an der Clustereinheit markiert. Unter Bedingungen, die geeignet sind, mit ^3H radioaktiv markiertes Östradiol von der Bindungsstelle zu entfernen (z.B. durch 30minütige Einwirkung von Dextran-beschichteter Aktivkohle bei 37°C), blieben $[^3\text{H}]1$ und $[^{14}\text{C}]1$ an den Rezeptor gebunden. Es handelt sich hier also tatsächlich um eine irreversible Bindung zwischen dem Östradiol-Rezeptor und dem metallorganischen Hormonderivat. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit $[^{14}\text{C}]1$ zeigen außerdem, daß die Carbonylcluster-Einheit bei der irreversiblen Bindung des metallorganischen Hormonderivats an den Rezeptor nicht abgespalten wird.

Weitere Untersuchungen über die exakte Lage dieses spezifischen Cysteinrests im Rezeptor unter Beibehaltung der Strategie der Affinitätsmarkierung, allerdings mit noch voluminöseren Clustereinheiten sind notwendig. Vor kurzem wurde die komplette komplementäre DNA-Sequenz des Östradiol-Rezeptors von Mensch^[15], Maus, Ratte, Xenopus (afrik. Wasserfroschart) und Regenbogenforelle geklont, sequenziert und ihre Homologie diskutiert^[11]. Im Bereich der Hormonbindungsstelle des Östradiol-Rezeptors des Menschen (hER)^[15] finden sich in den Positionen 381, 417, 447 und 530 lediglich vier Cysteinreste (Cys). Die Sequenz vor Cys447 ist bei allen Rezeptoren gleich (übereinstimmende Region: 451–471)^[16], auch die Sequenz nach Cys530 stimmt in allen bisher sequenzierten Östradiol-Rezeptoren weitgehend überein^[11]. Diese Region wurde kürzlich durch gezielte Mutagenese als die Schlüsselstelle für die Steroidbindung identifiziert^[17]. Durch „Analyse mit hydrophoben Clustern“ (Hydrophobic Cluster Analysis, HCA)^[18] erhaltene Ergebnisse deuten außerdem darauf hin, daß sich die Lysin-Cystein-Lysin-Sequenz (529–531) am Rande der mutmaßlichen Hormonbindungsstelle befindet^[19]. Die exponierte Lage des starken Schwefelnucleophils Cys530 erklärt die desaktivierende Wirkung der sperrigen Alkinylösstradiol-Cluster **1–5**. Zwei unabhängige auf Radiosequenzierungen von Peptidfragmenten und selektiver Spaltung in Peptiden basierende Untersuchungen deuten ebenfalls auf eine Beteiligung der Region um Cys530 bei der Bindung von Östradiol hin^[20].

Experimentelles

4: Zu einer Lösung von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (100 mg, 0.16 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 und 3 mL CH_3CN wurde bei 0°C eine Lösung von Me_3NO (26 mg, 0.35 mmol) in 7 mL CH_2Cl_2 innerhalb von 15 min getropft. Die Lösung wurde eine Stunde gerührt, über Kieselgel filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Der Rückstand, orangefarbener $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$, wurde dann in 20 mL THF aufgenommen, und Ethinylösstradiol (46 mg, 0.16 mmol) wurde als Feststoff zugegeben. Die resultierende tieforange Lösung wurde eine Stunde lang gerührt. Entfernung des Lösungsmittels und Dünnschichtchromatographie des Rückstands an Kieselgel (Eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}/\text{Pentan}, 3:1:6$) ergab leuchtend orangefarbene $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{Ethinylösstradiol})]$ in einer Ausbeute von 47%.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3COCD_3 , 20°C): $\delta = 7.24$ (d, H1), 6.71 (dd, H2), 6.68 (d, H4), 8.03 (s, O-H3), 4.30 (s, O-H17), 1.15 (s, Me-13), 8.33 (s, $\equiv\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.87 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 153.4$ (C3), 138.1 (C5), 132.2 (C10), 126.5 (C1), 115.2 (C4), 112.7 (C2), 85.5 (C17), 48.6 (C13), 15.1 (C18), 192.8 (C19), 136.7 (C20), 197.7 (CO); IR (Pentan): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2096\text{vw}, 2059\text{s}, 2052\text{w}, 2029\text{m}, 2011\text{m}, 1884\text{w}$ (CO).

3 wurde auf ähnliche Weise aus $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ in 63% Ausbeute hergestellt.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 7.18$ (d, H1), 6.65 (dd, H2), 6.56 (d, H4), 6.67 (s, O-H3), 4.47 (s, O-H17), 0.92 (s, Me-13), 8.98 (s, $\equiv\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.87 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 153.5$ (C3), 138.1 (C5), 132.4 (C10), 126.5 (C1), 115.3 (C4), 112.8 (C2), 92.5 (C17), 47.8 (C13), 15.1 (C18), 169.3 (C19), 115.4 (C20), 174.5 (m, CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2098\text{w}, 2059\text{m}, 2050\text{m}, 2022\text{s}, 2014\text{s}, 1845\text{vw}$ (CO).

Spektroskopische Daten von **5**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3COCD_3 , 20°C): $\delta = 7.22$ (d, H1), 6.73 (dd, H2), 6.62 (d, H4), 8.10 (s, O-H3), 4.80 (s, O-H17),

1.01 (s, Me-13), – 20.45 (s, Ru-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.87 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 153.9$ (C3), 138.1 (C5), 132.4 (C10), 126.5 (C1), 115.2 (C4), 112.7 (C2), 90.7 (C17), 48.6 (C13), 15.0 (C18), 103.8 (C19), 162.9 (C20), 197.1 und 188.5 (s, s, CO, 1:2). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2096\text{w}, 2070\text{s}, 2050\text{s}, 2017\text{s}, 1986\text{w}$ (CO).

Eingegangen am 16. Dezember 1991 [Z 5073]

- [1] T. Ojasoo, J. P. Raynaud, P. P. Mornon, in *Comprehensive Medicinal Chemistry*, Vol. 3: *Membranes and Receptors* (Hrsg.: J. C. Emmet), Pergamon, Oxford, **1990**, S. 1175–1225, zit. Lit.
- [2] a) G. Jaouen in *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis Vol. II* (Hrsg.: H. Alper), Academic Press, New York, **1978**, Kap. 2; b) A. D. Ryabov, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 945–955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 931–941.
- [3] a) J. A. Katzenellenbogen, K. E. Carlson, D. F. Heiman, D. W. Robertson, L. L. Wei, B. S. Katzenellenbogen, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 3487–3495; b) E. V. Jensen, D. J. Hurst, E. R. DeSombre, P. W. Jungblut, *Science (Washington, DC)* **1967**, *158*, 385–387.
- [4] A. Vessières, G. Jaouen, M. Gruselle, J. L. Rossignol, M. Savignac, S. Top, S. Greenfield, *J. Steroid Biochem.* **1988**, *30*, 301–305.
- [5] K. M. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 207–214.
- [6] M. Savignac, G. Jaouen, C. A. Rodger, R. E. Perrier, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2328–2332.
- [7] A. Vessières, S. Top, A. A. Ismail, I. S. Butler, M. Louer, G. Jaouen, *Biochemistry* **1988**, *27*, 6659–6666.
- [8] a) N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3044–3051; b) C. A. Bunton, M. Carrasco, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 1267–1273.
- [9] a) S. Aime, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 828–832; b) S. Ermer, R. Karpelus, S. Miura, E. Rosenberg, A. Tiripicchio, A. M. M. Lanfredi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 81–90; c) M. Gruselle, C. Cordier, M. Salmain, H. El Amouri, C. Guérin, J. Vaisserman, G. Jaouen, *Organometallics* **1990**, *9*, 2993–2997.
- [10] a) E. Kimura, T. Koike, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *11*, 285–301; b) B. L. Allee, D. S. Auld in *Perspectives in Biochemistry* (Hrsg.: H. Neurath), American Chemical Society, Washington, DC, **1991**, Kap. 6, S. 69–81.
- [11] B. Misterkiewicz, R. Dabard, A. Darchen, H. Patin, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1989**, *309*, 875–880; b) S. Top, G. Jaouen, unveröffentlicht.
- [12] N. Medici, S. Minucci, V. Nigro, C. Abbondanza, I. Armetta, A. M. Molinari, G. A. Puca, *Biochemistry* **1989**, *28*, 212–219.
- [13] J. E. Bodwell, N. J. Holbrook, A. Munck, *Biochemistry* **1984**, *23*, 1392–1398.
- [14] A. Vessières, C. Vaillant, M. Salmain, G. Jaouen, *J. Steroid Biochem.* **1989**, *34*, 301–305.
- [15] S. Green, P. Walter, V. Jumar, A. Krust, J. M. Bornert, P. Argos, P. Chambon, *Nature* **1986**, *320*, 134–139.
- [16] J. P. Mornon, V. Bissery, C. Gaboriaud, A. Thomas, T. Ojasoo, J. P. Raynaud, *J. Steroid Biochem.* **1989**, *34*, 355–361.
- [17] S. E. Fawell, J. A. Lee, R. White, M. G. Parker, *Cell* **1990**, *60*, 953–962.
- [18] L. Lemesle-Varloot, B. Henrissat, C. Gaboriaud, V. Bissery, A. Morgat, J. P. Mornon, *Biochimie* **1990**, *72*, 555–574.
- [19] L. Lemesle-Varloot, T. Ojasoo, J. P. Mornon, J. P. Raynaud, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **1992**, *41*, 369–388.
- [20] a) K. W. Harlow, D. N. Smith, J. A. Katzenellenbogen, G. L. Greene, B. S. Katzenellenbogen, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 17476–17485; b) S. E. Fawell, J. A. Lees, M. G. Parker, *Molec. Endocrinol.* **1989**, *3*, 1002–1005.

Ionenselektive Hydrazon-Azin-Tautomerisierung eines 14gliedrigen makrocyclischen Liganden**

Von Thomas W. Bell* und Andrew T. Papoulis

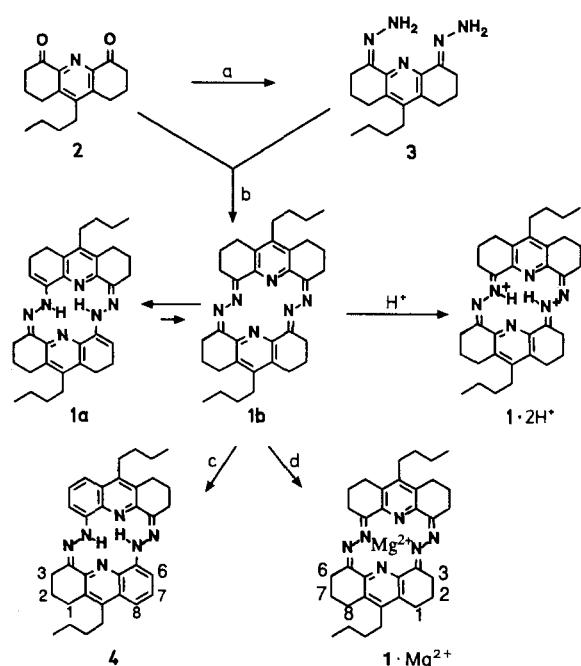
Verbrückte Pyridinliganden^[1] einschließlich Toranden^[2] sind vielseitige Komplexbildner für Metall-Ionen. Bei unseren Untersuchungen zur Synthese pyrrolhaltiger Toranden über die Pilotty-Umlagerung von Azinen^[3] konnten wir den

[*] Prof. T. W. Bell, A. T. Papoulis
Department of Chemistry, State University of New York
Stony Brook, NY 11794–3400 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (PHS Grant GM 32937) gefördert. Das 600 MHz-NMR-Spektrometer wurde mit Fördermitteln der National Institutes of Health (RR05547 A), der National Science Foundation (CHE 8911350), des Center for Biotechnology und der State University of New York, Stony Brook, erworben.

neuartigen 14gliedrigen Azamakrocyclus **1** isolieren. Dieser Ligand bindet Lithium und kleinere Erdalkalimetalle, wobei sich dessen UV/VIS-Absorptionsspektrum stark verändert. Ionenselektive optische Sensoren auf der Basis von Metallkomplexierung sind für analytische Anwendungen von großem Interesse^[4].

Der makrocyclische Ligand **1** wurde in zwei Stufen aus 9-*n*-Butyl-2,3,7,8-tetrahydro-1*H*,6*H*-acridin-4,5-dion **2**^[5] hergestellt (Schema 1). Langsame Zugabe von **2** zu einem

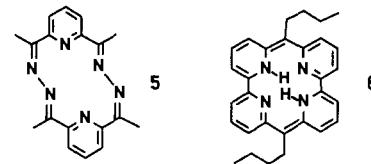


Schema 1. a:Hydrazin, MeOH (55%); b:MeOH (82%); c:Dichlorodicyanobenzochinon (DDQ), Toluol (63%); d:Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, CH₃CN (33%).

großen Überschuß von Hydrazin in heißem Methanol ergab einen gelben Niederschlag des (*E,Z*)-Dihydrazons **3**. Durch Kondensation dieses Dihydrazons **3** mit dem Diketon **2** in heißem Methanol wurde der Makrocyclus **1** als gelboranger Niederschlag erhalten. Unabhängig davon, wie die Edukte zur Reaktion gebracht wurden, betrug die Ausbeute stets zwischen 38–47 %. Stärkere Verdünnung durch simultanes Eintropfen von **2** und **3** in heißes Methanol erhöhte die Ausbeute auf 82 %. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** in CDCl₃ deutete eher auf die recht ungewöhnliche Bis(vinylhydrazone)-Struktur **1a** als auf das erwartete Bis(azin)-Tautomer **1b** hin. Das Resonanzsignal der Vinylprotonen bei δ = 6.0 und die Tieffeldverschiebung der internen NH-Protonen (δ = 14.3) sind im Einklang mit intramolekularen Wasserstoffbrücken zu den transanularen Pyridin-Stickstoffatomen. Die Zugabe von Trifluoressigsäure zu der CDCl₃-Lösung führt zum Komplex **1 · 2H⁺**, wie am Verschwinden der Resonanzsignale der Vinylprotonen und dem breiten Resonanzsignal der aciden Protonen bei δ = 19 zu erkennen ist. Wie die beiden Enamin-Fragmente in Struktur **1a** nahelegen, kann man mit DDQ zwei der Ringe in **1** selektiv aromatisieren. Der so erhaltene Makrocyclus **4** enthält noch zwei interne Wasserstoffatome (δ = 17.6).

Beide 14gliedrigen Makrocyclen **1** und **4** haben vier der sechs Stickstoffatome in der zur Koordination mit Metall-Ionen erforderlichen Anordnung. Allerdings muß **4** dafür entweder die beiden internen Protonen verlieren oder zur Bis(azo)-Struktur tautomerisieren, wohingegen **1** durch Tautomerisierung zur Bis(azin)-Struktur **1b** Komplexe bilden kann. **1** reagiert mit Mg(NO₃)₂ in CH₃CN zu

1 · Mg(NO₃)₂, welches als gelber Feststoff isoliert wurde. Die C₂-symmetrische Struktur wurde durch FAB-Massenpektrometrie, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und FT-IR-Spektroskopie bestätigt. Der Komplex **1 · Mg(NO₃)₂** hat allem Anschein nach jedoch keine horizontale Spiegelebene, da das ¹H-NMR-Spektrum zwei auf geminale Kopplung (J = 17 Hz) zurückzuführende Multiplets für jeweils zwei Protonen bei δ = 2.8 und 3.3 zeigt. Dies deutet darauf hin, daß **1** im Komplex eine gestaffelte Konformation einnimmt, die möglicherweise auf eine axiale Koordination von Mg²⁺ durch NO₃⁻ auf nur einer Seite des Makrocyclus zurückzuführen ist. Die Ring-Methylenprotonen von **1** sind daher stereochemische Sonden, welche in den bereits beschriebenen Komplexen des Bis(azin)-Makrocyclus **5** nicht vorhanden sind^[6, 7].



Die Tautomerisierung von **1a** zu **1b** während der Komplexbildung führt zu drastischen Veränderungen des UV-/VIS-Spektrums des Liganden **1** (Abb. 1). Die signifikanteste Veränderung ist das Verschwinden der Absorptionsbande bei λ_{max} 380 nm durch Komplexbildung mit Mg²⁺. Die Spektren in Abbildung 1 wurden durch Auflösen von **1** und **1 · Mg(NO₃)₂** in CH₂Cl₂ erhalten. Die gleichen spektrosko-

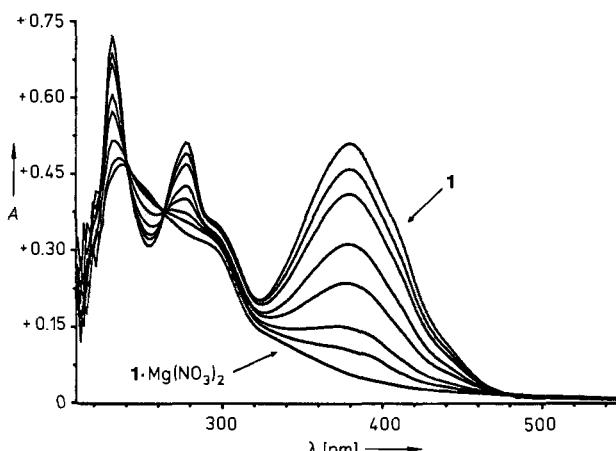


Abb. 1. Überlagerung der UV/VIS-Spektren von **1** und **1 · Mg(NO₃)₂** in CH₂Cl₂. Wellenlängen in nm, *A* = Absorption (willkürliche Einheiten).

pischen Veränderungen wurden beobachtet, wenn festes Mg(NO₃)₂ · 6H₂O zu einer CH₂Cl₂-Lösung von **1** gegeben wurde. Um die Selektivität des Liganden **1** bei der Extraktion zu testen, wurden CH₂Cl₂-Lösungen von **1** mit Alkalimetall- und Erdalkalimetallchloriden und -nitraten versetzt. Die Komplexbildung wurde über die Veränderung des Verhältnisses der Absorptionen bei 380 und bei 265 nm (am isosbestischen Punkt) verfolgt. Die Ergebnisse dieser Studie (Abb. 2) zeigen, daß der optische Effekt selektiv bei kleinen Ionen mit hoher Ladungsdichte wie Li⁺, Mg²⁺ und Ca²⁺ auftritt. Es ist unklar, warum sich die Nitrate und Chloride gleicher Kationen unterschiedlich verhalten, jedoch könnte dies auf unterschiedliche Löslichkeit der Salze in CH₂Cl₂ zurückzuführen sein. Anionen beeinflussen auch die Stabili-

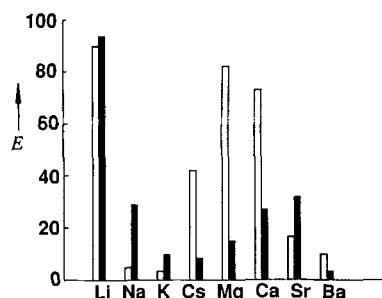


Abb. 2. Spektroskopische Veränderungen von 2.1×10^{-5} M Lösungen von **1** in CH_2Cl_2 , welche für einen Tag Metallsalzen ausgesetzt waren. Extraktionseffizienz $E = [R(\mathbf{1}) - R(\text{beob.})]/[R(\mathbf{1}) - R(\mathbf{1} \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2)]$, wobei $R = A_{380}/A_{265}$. ■: Anion Cl^- , □: Anion NO_3^- .

tät von Kronenether-Komplexen und die Extrahierbarkeit von Salzen aus der wässrigen in die organische Phase^[8].

Ionenselektive optische Effekte wurden auch für den Bis(pyridyl)-Makrocyclus **6** beschrieben, welcher Lithiumchlorid in CH_2Cl_2 unter Entfärbung löst^[9]. In unpolaren Lösungsmitteln existiert dieser Ligand in der intramolekularen über Wasserstoffbrücken gebundenen Form **6**, worauf die NH-Resonanzsignale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bei $\delta = 15.0$ hindeuten. Obwohl die Liganden **1**, **4**, **5** und **6** allesamt 14gliedrige ungesättigte Ringsysteme aufweisen, wird der für $(4n + 2)$ -Annulene typische diamagnetische Ringstrom durch die kreuzkonjugierten Pyridinringe verringert, wie es auch für meta-kondensierte Benzannulene beobachtet wurde^[10]. Die NH-Resonanzsignale in **1**, **4** und **6** erscheinen daher alle bei relativ niedrigem Feld. Erwähnenswert ist auch, daß die Ausbeute bei der Makrocyclisierung im Falle von **1** höher ist als im Falle von **5**. Der letztgenannte Makrocyclus konnte über die Cyclisierung des Bis(diacetylpyridin)azins in nur 7% Ausbeute erhalten werden, aus der Umsetzung von 2,6-Diacetylpyridin mit 2,6-Diacetylpyridin(dihydrazon) konnte überhaupt kein **5** isoliert werden^[7]. Thilgen und Vögtle wiesen bereits darauf hin, daß über metallfreie makrocyclische Bis(azine) nur wenig bekannt ist, offensichtlich weil sich bei ihrer Herstellung stets nur Gleichgewichte einstellen^[11]. Die hohe Ausbeute bei der Makrocyclisierung zu **1** scheint daher zum Teil auf das Ausfallen des Produkts und zum Teil auf eine kinetische Produktverteilung zurückzuführen zu sein. Verglichen mit 2,6-Diacetylpyridin ist **2** durch die Acridingruppe offenbar für die Makrocyclisierung präorganisiert, eine vorgegebene Konformation kann also unübliche und nützliche Effekte hervorbringen.

Experimentelles

3: Eine Lösung von 1.0 g (3.7 mmol) Diketon **2** [5] in 50 mL Methanol wurde über einen Zeitraum von 3.5 h zu einer kräftig gerührten kochenden Lösung von 3.5 mL (3.6 g, 110 mmol) trockenem Hydrazin in 50 mL Methanol getropft. Die gelbe Lösung wurde unter Stickstoff 30 min unter Rückfluß erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Entfernen des Methanols im Vakuum wurden 100 mL Wasser zugegeben. Die wässrige Lösung wurde mit 3 × 50 mL CHCl_3 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel eingeeignet. Zugabe von Ethylacetat ergab einen gelben Niederschlag, welcher nach mehrstündigem Stehen bei 5°C über eine Fritte abfiltriert wurde. Trocknen im Vakuum ergab 0.61 g (55%) **3** als gelben Feststoff. $\text{Fp} = 175-192^\circ\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.96$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, 3H; CH_3), 1.42 (m, 4 H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.96 (m, 4H; H2, H7), 2.53-2.64 (m, 6H; H1, H8, ArCH_2nPr), 2.77 (m, 4H; H3, H6), 5.5 (s, 2H; $(E)\text{C}=\text{NNH}_2$), 8.7 (br s, 2H; $(Z)\text{C}=\text{NNH}_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.0$, 147.5, 145.9, 145.3, 135.8, 131.5, 130.4, 33.7, 30.7, 28.2, 26.5, 24.9, 23.6, 23.0, 22.9, 20.9, 13.7. FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3355$ s (NH_2), 3273 m (NH_2), 3192 m (NH_2), 2935 s (CH), 2912 s (CH), 2842 s (CH), 1634 m ($\text{C}=\text{N}$). MS (70 eV): m/z 299 (M^+ , 13), 211 (100%). – Korrekte C,H,N-Analyse.

1: Lösungen von 50 mg (0.18 mmol) **2** und 55 mg (0.18 mmol) **3** in jeweils 30 mL Methanol wurden über einen Zeitraum von 5 h zu 20 mL kräftig gerührtem kochendem Methanol getropft. Die Mischung wurde unter Stickstoff 14 h unter Rückfluß erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde nach der Filtration mehrmals mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen an Luft wurden 80 mg (82%) **1** als gelber Feststoff erhalten. $\text{Fp} = 190^\circ\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, 6H; CH_3), 1.47 (m, 8H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.01 (m, 4H; H2), 2.50 (m, 4H, H7), 2.67 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 4H; ArCH_2nPr), 2.78 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.3$ Hz, 4H; H1), 2.82-2.91 (m, 8H; H3, H8), 5.99 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.8$ Hz, 2H; H6), 14.28 (s, 2H; NH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.2$, 147.0, 144.8, 137.1, 135.6, 132.6, 129.6, 99.0, 34.3, 31.1, 28.6, 26.9, 24.3, 23.2, 22.9, 21.7, 13.7. FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3178$ s (NH), 2943 s (CH), 2849 s (CH), 1637 s ($\text{C}=\text{N}$). UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\epsilon) = 380$ (27000), 296 (19000), 278 (27000). FAB-MS (Xe^+ , 6-8 kV): m/z 535 ($M + 1$, 100%). Korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$.

4: Zu einer Lösung von 200 mg (0.37 mmol) **1** in 300 mL Toluol wurden 170 mg (0.75 mmol) DDQ gegeben. Diese Mischung wurde unter Stickstoff bei Raumtemperatur einen Tag gerührt und dann filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde gründlich mit Toluol gewaschen, die Filtrate vereinigt und im Vakuum eingengegt. Kristallisation aus Toluol ergab 125 mg (63%) **4** als braunroten Feststoff. $\text{Fp} = 244-254^\circ\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.00$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, 6H; CH_3), 1.55 (m, 8H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.03 (m, 4H; H2), 2.79 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6$ Hz, 4H; ArCH_2nPr), 2.94 (m, 8H; H1, H3), 7.17 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz, 2H; H6), 7.30 (m, 2H; H7), 7.47 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz, 2H; H8), 17.61 (s, 2H; NH). FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3429$ br (NH), 3060 s (ArH), 2952 s (CH), 2854 s (CH), 1603 s ($\text{C}=\text{N}$). FAB-MS (Xe^+ , 6-8 kV): m/z 530 (M^+ , 100%). UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\epsilon) = 266$ (33000), 302 (16000), 358 (20000), 374 (22000), 404 (25000), 438 (13000), 464 (18000). Korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_6(\text{H}_2\text{O})$.

1 · Mg(NO₃)₂: Zu einer Mischung aus 96 mg (0.37 mmol) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 50 mL Acetonitril wurden 200 mg (0.37 mmol) **1** gegeben. Die Mischung wurde unter Stickstoff 15 min. unter Rückfluß erhitzt, bis alles **1** gelöst war. Die dunkelgelbe Lösung wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und am Rotationsverdampfer eingengegt. Trocknen im Vakuum ergab 277 mg eines dunkelbraunen, glasartigen Materials. Kristallisation aus Ethanol ergab 85 mg (33%) eines gelben Feststoffes. $\text{Fp} = 170^\circ\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) [12]: $\delta = 0.96$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, 6H; CH_3), 1.40 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.45 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.94 (m, 2H; H7), 2.05 (m, 4H; H2), 2.26 (m, 4H; H3, H7), 2.63 (m, 4H; ArCH_2nPr), 2.79 (ddd, $^2J(\text{H},\text{H}) = 17.2$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.8$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.9$ Hz, 2H; H1), 2.94 (m, 10H; H1, H6, H8), 3.34 (ddd, $^2J(\text{H},\text{H}) = 17.5$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.8$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.8$ Hz, 2H; H3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.1$, 157.6, 153.0, 144.6, 144.3, 139.1, 136.3, 33.6, 29.8, 28.5, 26.3, 25.2, 25.0, 23.1, 22.4, 20.3, 13.6. FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3370$ br (H_2O), 2942 s (CH), 2860 s (CH), 1619 s ($\text{C}=\text{N}$). FAB-MS (Xe^+ , 6-8 kV): m/z 620 ($M - \text{NO}_3$, 100), 557 ($M - \text{HN}_2\text{O}_6$, 21.2%). UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}](\epsilon) = 238$ (25000), 296 (16000). Korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$.

Eingegangen am 9. Dezember 1991 [Z 5061]

CAS-Registry-Nummern:

1b, 140926-56-3; **2**, 140926-54-1; **3**, 140926-55-2

- [1] T. W. Bell, S. K. Sahni in *Inclusion Compounds, Vol. 4, Key Organic Host Systems* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, **1991**, S. 325.
- [2] T. W. Bell, A. Firestone, R. Ludwig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1902; T. W. Bell, P. J. Cragg, M. G. B. Drew, A. Firestone, D.-I. A. Kwok, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 345; *ibid.* **1992**, 104, 321 bzw. **1992**, 31, 348.
- [3] M. F. Marshalkin, L. N. Yakhontov, *Zh. Org. Khim.* **1978**, 14, 1729; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1978**, 14, 1610.
- [4] A. Kumar, E. Chapoteau, B. P. Czech, C. R. Gebauer, M. Z. Chimenti, O. Rairondo, *Clin. Chem. (Winston-Salem, NC)* **1988**, 34, 1709; M. Takagi in *Cation Binding by Macrocycles*, (Hrsg.: Y. Inoue, G. W. Gokel), Dekker, New York, **1990**, 465; F. Vögtle, M. Bauer, C. Thilgen, P. Knops, *Chimia* **1991**, 45, 319.
- [5] T. W. Bell, A. Firestone, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8109; T. W. Bell, Y.-M. Cho, A. Firestone, K. Healy, J. Liu, R. Ludwig, S. D. Rothenberger, *Org. Synth.* **1990**, 69, 226.
- [6] V. L. Goedken, Y. Park, S.-M. Peng, J. M. Norris, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7693.
- [7] W. Radecka-Paryzek, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 34, 5.
- [8] F. De Jong, D. N. Reinhoudt, *Stability and Reactivity of Crown Ether Complexes*, Academic Press, New York, **1981**, 30.
- [9] S. Ogawa, R. Narushima, Y. Arai, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5760.
- [10] A. T. Balaban, M. Banciu, V. Ciorba, *Annulenes, Benzo-Hetero-Homo-Derivatives, and Their Valence Isomers*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1987**, 142-143.
- [11] C. Thilgen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 671.
- [12] Die Spinsysteme wurden durch COSY-Experimente identifiziert.