

Molekulare Pinzetten mit Kohlenwasserstoffgerüst und konvergenten Carboxygruppen

Von Ralf Güther, Martin Nieger und Fritz Vögtle*

„Molekulare Pinzetten“ zeichnen sich als präorganisierte acyclische Wirtverbindungen durch konvergent angeordnete funktionelle Gruppen aus, mit denen Gastmoleküle „aufgegriffen“ werden^[1]. Bis heute gibt es nur wenige Verbindungstypen, die effiziente molekulare Pinzetten sind; die von Rebek et al. sind am bekanntesten^[2]. Wir versuchen seit Jahren^[1c, g], die geometrischen Besonderheiten von Cyclophanbausteinen zur konvergenten Anordnung funktioneller Gruppen zu nutzen^[3]. Durch Verknüpfung zweier geeigneter Cyclophangerüste konnten wir nun erstmals funktionelle Gruppen so exakt präorganisieren, daß sie sich bei der Aufnahme des Gasts direkt gegenüberstehen (Abb. 1): Die Stereochemie von [3.3]- und besonders [2.2]Metacyclophanen bietet günstige Möglichkeiten, die wir im folgenden beschreiben.

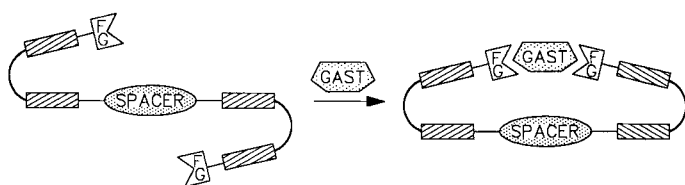


Abb. 1. Schema der Wirt/Gast-Erkennung mit den neuen Pinzettentypen (FG = funktionelle Gruppe).

Das mit einer Diinbrücke starr auseinandergehaltene zweifache Dithia[3.3]metacyclophan **5** liegt ausschließlich in der in Abbildung 2 gezeigten doppelten *syn*-Konformation^[4] vor, die beide Carboxygruppen zur Konvergenz zwingt. **5** ist wie folgt zugänglich: Ausgehend von 3,5-Dime-

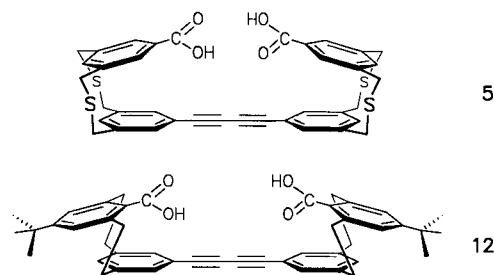
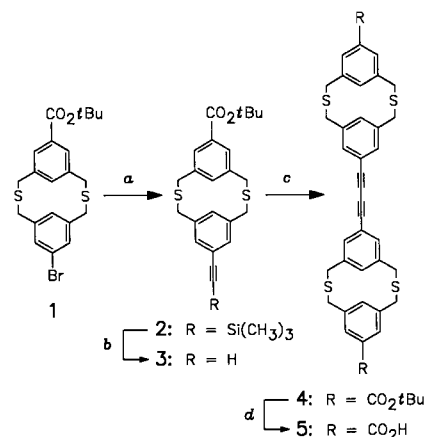


Abb. 2. Zielmolekül **5** auf Basis der Stereochemie von [3.3]Metacyclophanen mit nachgewiesener *syn*-Konformation der [3.3]Phan-Bausteine; Zielmolekül **12** auf Basis der Stereochemie von [2.2]Metacyclophanen mit fixierter *anti*-Konformation der [2.2]Phan-Bausteine.

thylbrombenzol und 3,5-Dimethylbenzoesäure gelangt man in wenigen Schritten zum 2,11-Dithia[3.3]metacyclophan **1**^[5]. Daraus erhält man durch Palladium-katalysierte Ethinylierung (a in Schema 1) das Trimethylsilyl(TMS)-geschützte Cyclophan **2**. TMS-Abspaltung (b) zu **3** und anschließende Alkinkupplung (c) führt zum Dialkin **4**, welches mit Trifluoressigsäure (d) zu **5** hydrolysiert werden kann.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. R. Güther
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1
Dr. M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn



Schema 1. Synthese von **5**. a) Trimethylsilylacetylen/[(Ph₃P)₂PdCl₂]/CuI, Triethylamin, 8 h bei 80 °C, 90%; b) K₂CO₃, abs. Methanol, 5 h bei Raumtemperatur (RT), 92%; c) CuCl/CuCl₂, Pyridin, 5 d bei RT, 66%; d) CF₃COOH, 30 min bei RT, >90%.

Abbildung 2 zeigt auch das jeweils in der *anti*-Konformation^[6] starr fixierte „doppelte“ [2.2]Metacyclophan **12**, das wie nachstehend beschrieben erhalten werden kann (die *tert*-Butylgruppen erwiesen sich zur Erhöhung der Löslichkeit als unerlässlich)^[1g]: Ausgehend von 2,6-Dimethylanilin und 5-*tert*-Butyl-1,3-dimethylbenzol erhält man in wenigen Schrit-

Tabelle 1. Physikalische Daten von **4**, **5**, **11**, **12**, **13**.

4: Fp > 300 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.58 (s, 18H; OC(CH₃)₃), 3.72 (s, 8H; CH₂), 3.77 (s, 8H; CH₂), 6.97 (d, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 4H; Ar-H), 7.00 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.12 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.47 (d, ⁴J(H,H) = 2 Hz, 4H; Ar-H); ¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): δ = 28.21 (6CH₃), 37.42 (4CH₂), 37.52 (4CH₂), 73.93 (2C_q), 80.98 (OC(CH₃)₃), 81.12 (2C_q), 121.83 (2C_q), 128.27 (4CH), 131.12 (4CH), 132.23 (2CH), 132.41 (2C_q), 134.99 (2CH), 137.14 (4C_q), 137.45 (4C_q), 165.20 (2CO). MS (70 eV): m/z 790.2297 (M⁺, 1%, C₄₆H₄₆O₄S₄, ber.: 790.2279)

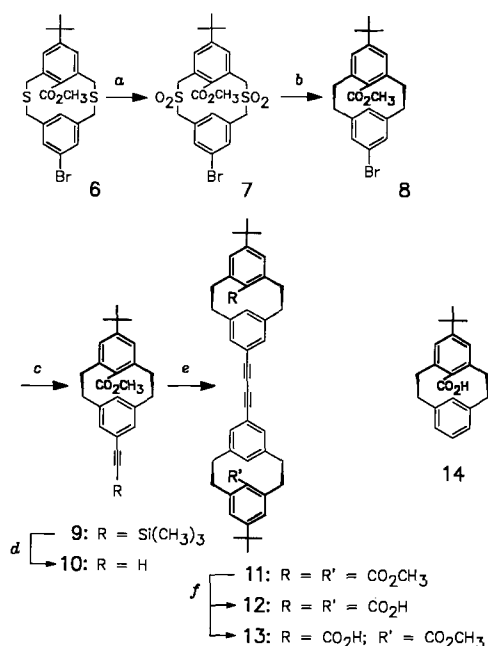
5: Fp > 300 °C. ¹H-NMR (400 MHz, [D₅]Pyridin): δ = 3.82 (s, 8H; CH₂), 3.92 (s, 8H; CH₂), 7.07 (d, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 4H; Ar-H), 7.15 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.34 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 2H; Ar-H), 8.05 (d, ⁴J(H,H) = 2 Hz, 4H; Ar-H); ¹³C-NMR (62.89 MHz, [D₅]Pyridin): δ = 37.50 (4CH₂), 37.85 (4CH₂), 74.44 (2C_q), 81.92 (2C_q), 121.88 (2C_q), 124.28 (2CH), 129.28 (4CH), 131.37 (4CH), 132.86 (2CH), 138.16 (4C_q), 138.42 (6C_q), 168.64 (2CO). MS (70 eV): m/z 678.1022 (M⁺, 1%, C₃₈H₃₀O₄S₄, ber.: 678.1027)

11: Fp = 276 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 18H; C(CH₃)₃), 2.21 (ddd, ²J(H,H) = 13 Hz, ³J(H,H) = 5 Hz, ³J(H,H) = 12 Hz, 4H; CH₂), 3.02 (m, 8H; CH₂), 3.21 (ddd, ²J(H,H) = 13 Hz, ³J(H,H) = 5 Hz, ³J(H,H) = 12 Hz, 4H; CH₂), 3.39 (s, 6H; OCH₃), 3.67 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.20 (s, 4H; Ar-H), 7.22 (d, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 4H; Ar-H); ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 31.26 (6CH₃), 34.62 (2C_q), 37.77 (4CH₂), 41.23 (4CH₂), 50.97 (2OCH₃), 73.30 (2C_q), 82.21 (2C_q), 120.22 (2C_q), 124.69 (4CH), 130.54 (4CH), 133.04 (2C_q), 135.62 (2CH), 136.93 (4C_q), 143.35 (4C_q), 155.26 (2C_q), 165.29 (2CO). MS (70 eV): m/z 690.3719 (M⁺, 100%, C₄₈H₅₀O₄, ber.: 690.3709)

12: Fp > 300 °C. ¹H-NMR (250 MHz, [D₅]Pyridin/(CH₃)₂Si): δ = 1.39 (s, 18H; C(CH₃)₃), 2.33 (ddd, ²J(H,H) = 13 Hz, ³J(H,H) = 5 Hz, ³J(H,H) = 12 Hz, 4H; CH₂), 3.12 (m, 8H; CH₂), 3.89 (ddd, ²J(H,H) = 13 Hz, ³J(H,H) = 5 Hz, ³J(H,H) = 12 Hz, 4H; CH₂), 4.01 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 2H; Ar-H), 5.45 (br, 2H; CO₂H), 7.40 (s, 4H; Ar-H), 7.55 (d, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 4H; Ar-H); ¹³C-NMR (62.89 MHz, [D₅]Pyridin/(CH₃)₂Si): δ = 31.36 (6CH₃), 34.73 (2C_q), 38.06 (4CH₂), 41.77 (4CH₂), 74.16 (2C_q), 83.99 (2C_q), 120.41 (2C_q), 125.03 (4CH), 131.49 (4CH), 135.36 (2C_q), 136.60 (2CH), 137.92 (4C_q), 144.17 (4C_q), 154.96 (2C_q), 167.53 (2CO). MS (70 eV): m/z 662.3384 (M⁺, 22%, C₄₆H₄₆O₄, ber.: 662.3396)

13: Fp = 288 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.35, 1.37 (s, 18H; C(CH₃)₃), 2.22, 2.26 (m, 4H; CH₂), 3.03, 3.05 (m, 4H; CH₂), 3.27 (m, 2H; CH₂), 3.42 (s, 3H; OCH₃), 3.48 (m, 2H; CH₂), 3.69, 3.72 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 2H; Ar-H), 7.20, 7.21 (s, 4H; Ar-H), 7.28, 7.35 (d, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 4H; Ar-H); ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 31.24, 31.28 (6CH₃), 34.66 (2C_q), 37.82 (4CH₂), 41.29 (4CH₂), 50.99 (OCH₃), 73.09, 73.81 (2C_q), 82.10, 82.70 (2C_q), 120.18, 120.44 (2C_q), 124.74, 124.81 (4CH), 130.55, 130.78 (4CH), 131.82, 133.02 (2C_q), 135.64, 136.09 (2CH), 136.92, 137.03 (4C_q), 143.44, 144.73 (4C_q), 155.31, 155.77 (2C_q), 165.23, 169.50 (2CO). MS (70 eV): m/z 676.3568 (M⁺, 63%, C₄₇H₄₈O₄, ber.: 676.3553)

ten das 2,11-Dithia[3.3]metacyclophan **6**^[5]. Durch Oxidation (a in Schema 2) gelangt man zum Sulfon **7**, dessen Pyrolyse im Hochvakuum (b) zum [2.2]Metacyclophan **8** führt. Palladium-katalysierte Ethinylierung (c) liefert das TMS-geschützte Cyclophan **9**, das nach TMS-Abspaltung (d) zu **10** direkt zum Dialkin **11** gekuppelt werden kann. Die anschließende Hydrolyse der von Methylengruppen flankierten und abgeschirmten Methylestergruppen im Ringinneren der Cyclophane gelang nur mit LiI in Pyridin^[7]. Neben dem Zielmolekül **12** erhält man stets die Monosäure **13**.



Schema 2. Synthese von **12** und **13** (rechts ist die Vergleichsverbindung **14** gezeigt). a) H_2O_2 /Eisessig, Benzol, 8 h bei 60°C , >90%; b) Δ (Pyrolyse), 87%; c) Trimethylsilylacetylen/ $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]/\text{CuI}$, Triethylamin, 8 h bei 70°C , 26%; d) K_2CO_3 , abs. Methanol, 5 h bei RT, >90%; e) CuI , Triethylamin 6 h bei 80°C , 58%; f) LiI , abs. Pyridin, 8 d Rückfluß, 27%.

Abbildung 3 zeigt die Struktur des gut kristallisierenden Pinzetten-Diesters **11** im Festkörper^[8]. Man erkennt, daß die beiden [2.2]Metacyclophaneinheiten in der gewünschten *anti*-Konformation vorliegen, aber im Kristall um 180° um die Dialkinachse gegeneinander verdreht sind. Das in Lö-

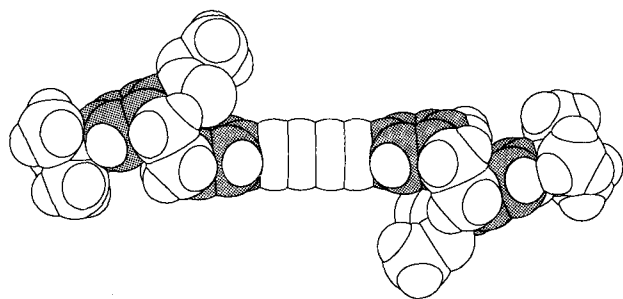


Abb. 3. Struktur des Dimethylesters **11** mit zwei *anti*-[2.2]Metacyclophan-Einheiten im Kristall. Man erkennt die Linearität des Diacetylen-Spacers.

sung um die Diinachse frei bewegliche Molekül kann so die gewünschte Konformation einnehmen, bei der die beiden funktionellen Gruppen konvergent angeordnet sind^[9].

Die mit den beiden neuen Pinzettentypen mögliche molekulare Erkennung wurde zunächst mit Diaminen als Gast-

verbindungen geprüft: Gibt man 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) **15** oder Piperazin **16** (Abb. 4) zu einer Suspension der beiden Wirtverbindungen **5** oder **12** in Trichlormethan, so tritt vollständige Lösung ein, sobald ein Wirt-Gast-Verhältnis von 1:1 erreicht ist. In $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten beobachtet man (aufgrund der magnetischen Anisotropie der Dreifachbindungen) Tieffeldverschiebungen der Signale der Gastprotonen, die bei der Vergleichswirtverbindung **14** mit DABCO nicht auftreten (Signalverschiebungen im Zuge von Protonenübertragungen können daher auch zwischen den Pinzettenmolekülen **5** und **12** mit DABCO und Piperazin nahezu ausgeschlossen werden). Aus Trichlormethan kristallisiert die Wirtverbindung **12** mit DABCO als 1:1-Komplex, wie $^1\text{H-NMR}$ - und FAB-Massenspektren bestätigen, wobei letztere intensive Molekülpeaks des 1:1-Komplexes zeigen. Hinweise auf einen 1:2-Komplex wurden dagegen nicht erhalten.

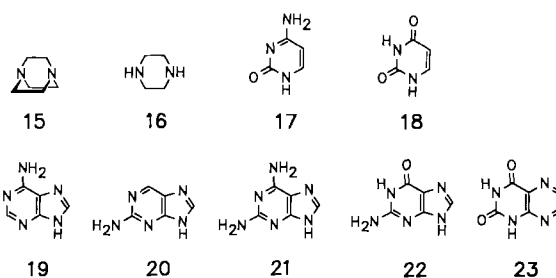


Abb. 4. Zusammenstellung der untersuchten Gastverbindungen.

Darüber hinaus untersuchten wir das Einschlußverhalten der molekularen Pinzette **12** gegenüber Pyrimidin- und Purinbasen (Abb. 4). Nach der in Lit. [10] beschriebenen Methode findet man deutliche Selektivitäten bei der Wirt-Gast-Erkennung. So wird 2,6-Diaminopurin **21** fester gebunden (höhere Assoziationskonstante, siehe unten) als Adenin **19** oder 2-Aminopurin **20**. Die Bevorzugung des erstgenannten Gasts **21** kann mit seiner höheren Basizität und mit der besseren räumlichen Komplementarität zwischen Wirt und Gast aufgrund der zusätzlichen Aminogruppe erklärt werden. Die aus der Löslichkeitssteigerung bestimmten Assoziationskonstanten $K_{\text{ass}}^{[11]}$ für die Komplexe von **12** mit 2,6-Diaminopurin **21** und Adenin **19** betrugen $6.6(\pm 1.4) \times 10^4$ und $4.1(\pm 1.5) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Vom Paar Uracil **18**/Cytosin **17** bevorzugt der Wirt **12** Uracil mit $K_{\text{ass}} = 1.4(\pm 0.6) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ (mit 2-Aminopurin **20**, Cytosin **17**, Guanin **22** und 2,4-Dihydroxy-5-pyrimidinyl **23** konnten im Rahmen der Meßgenauigkeit keine eindeutigen Wirt/Gast-Effekte beobachtet werden). In Einklang mit diesem erfolgreichen Nachweis von Pinzettenwirkungen ergaben Untersuchungen, in denen **12** durch das einfache Cyclophan **14**^[12] – die „Hälfte“ der Pinzette (Abb. 5) – ersetzt wurde, keine nachweisbare Assoziation.

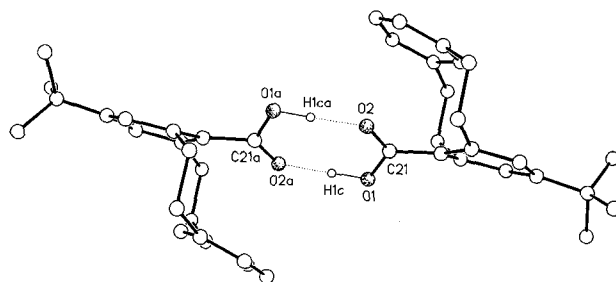


Abb. 5. Struktur der Vergleichsverbindung **14** („Pinzettenhälfte“) im Kristall. Die hier nicht durch einen Spacer auseinandergehaltenen Carboxygruppen bilden über Wasserstoffbrückenbindungen das übliche Dimer [14].

Die 1:1-Zusammensetzung der Wirt/Gast-Komplexe mit **12** und die hohen Assoziationskonstanten legen nahe, daß die Gastmoleküle, wie geplant^[3], in der nicht kollabierbaren molekularen Nische zwischen den beiden funktionellen Gruppen über Wasserstoffbrücken gebunden sind. Frühere Untersuchungen an Wirtverbindungen für Nucleobasen – wie Tris- und Bis(brenzcatechin)-Makrocyclen^[10b–d] – ergaben bemerkenswerterweise die gleiche Reihenfolge der Bindungsstärken innerhalb dieses Gasttyps.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß diese ersten auf Cyclophanbasis konstruierten Pinzettengerüste stark bindende, selektive Wirte sind. Die Synthese weiterer molekularer Pinzetten dieser Art mit variierten Spacern, anderen funktionellen Gruppen und mit mehr als zwei konvergent fixierten Funktionen erscheint lohnend.

Experimentelles

11: 121 mg (0.35 mmol) **10** und 100 mg (0.52 mmol) Kupfer(I)-iodid werden unter Schutzgas in 30 mL entgastem Triethylamin gelöst und 6 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemischs destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch ($R_f = 0.76$; Chromatographie an SiO_2 , Korngröße 60–100 µm, Dichlormethan/Petrolether 40–60 (1:1)). Man erhält 70 mg (58 %) farblose Kristalle.

12/13: 69 mg (0.1 mmol) **11** werden in 30 mL trockenem Pyridin gelöst, mit 403 mg (3 mmol) wasserfreiem Lithiumiodid versetzt und 8 d unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 20 mL Trichlormethan und 20 mL 2 N Salzsäure aufgenommen. Man extrahiert mehrfach mit Trichlormethan, wäscht die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 6 N Salzsäure und trocknet über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Flash-Chromatographie an SiO_2 , Korngröße 30–60 µm, Trichlormethan/Methanol (50:1)). Fraktion 1 ($R_f = 0.45$): 36 mg (53 %) Monosäure **13**; Fraktion 2 ($R_f = 0.22$): 18 mg (27 %) Disäure **12**.

Eingegangen am 12. Dezember 1992 [Z 5749]

- [1] a) J. McKenna, J. M. McKenna, D. W. Thornthwaite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 809; b) C. W. Chen, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4921; c) R. Leppkes, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 396; d) M. Irie, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1024; e) S. C. Zimmerman, C. M. VanZyl, *ibid.* **1987**, 109, 7894; f) J. C. Adrian, Jr., C. S. Wilcox, *ibid.* **1989**, 111, 8055; g) F. Vögtle, H. Koch, K. Rissanen, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2129; h) siehe Lit. [2].
- [2] a) J. Rebek, Jr., L. Marshall, R. Wolak, J. McManis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1170; b) J. Rebek, Jr., B. Askew, M. Killoran, D. Nemeth, F.-T. Lin, *ibid.* **1987**, 109, 2426; c) Übersicht: J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, 102, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 245.
- [3] Vgl. „Konformationsdesign“: R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1124.
- [4] Die *syn*-Konformation von **5** wird durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen untermauert und ist für Dithia[3.3]metacyclophane üblich: F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**; *Cyclophane-*

Chemistry, Wiley, Chichester, **1993**, im Druck. Ausnahmen: J. Breitenbach, R. Hoss, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 255.

- [5] Die Synthese der einfachen Metacyclophan-Bausteine **1** und **6** wird an anderer Stelle veröffentlicht.
- [6] Starre *anti*-Konformation von [2.2]Metacyclophanen: a) F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 73; *Cyclophanes I, II* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**; b) F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [7] U. Lüning, C. Wangnick, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 397. Andere Methoden führten nicht zum Erfolg.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **11** [13]: farblose Kristalle, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 8.966(1)$, $b = 24.374(7)$, $c = 8.947(1)$ Å, $\beta = 104.79(1)^\circ$; $V = 1901(1)$ Å³; $Z = 2$; $\rho_{\text{ver.}} = 1.21$ g cm⁻³; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.07$ mm⁻¹; $F(000) = 740$; $T = 193$ K; Kristallabmessungen: $0.10 \times 0.35 \times 0.45$ mm³; Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer; $4^\circ < 2\theta < 45^\circ$; 2752 gemessene, 2482 unabhängige Reflexe, davon 1294 mit $|F| > 3\sigma(F)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit SHELXTL-Plus verfeinert (264 Parameter): $R = 0.084$ ($R_w = 0.080$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$, $g = 0.0010$), anisotrop verfeinert für Nicht-H-Atome, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Riding-Modell verfeinert. Die *tert*-Butylgruppe ist fehlgeordnet (s.o.f. (C18, C19, C20) = 0.62(2)). Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt.
- [9] Anhand eines Computermodells mit den Röntgenstrukturdaten von **11** wurde für den Abstand der Carboxy-Sauerstoffatome in **12** ein Wert von ca. 10 Å ermittelt; zum Vergleich: Der entsprechende Abstand im Rebek-System (Acridin-Spacer mit Kemperscher Trisäure) beträgt ca. 8.5 Å [2b].
- [10] a) K. A. Connors, *Binding Constants. The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**; b) C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 442; c) R. Hoss, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1584; d) R. Hoss, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, im Druck.
- [11] Aufgrund der geringen Löslichkeit der Wirtverbindung **12** wurden die Löslichkeitssteigerungsmessungen nur mit einer Wirtkonzentration von 1×10^{-5} M durchgeführt. Der dadurch bedingte Fehler bei der UV-spektrometrischen Bestimmung der Assoziationskonstanten liegt daher in der angegebenen Größenordnung. Versuche zur Synthese besser löslicher Pinzettenverbindungen gleicher Grundstruktur sind das Ziel derzeitiger Arbeiten.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **14** [13]: farblose Kristalle, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 11.719(2)$, $b = 11.889(2)$, $c = 13.408(3)$ Å, $\alpha = 106.90(2)$, $\beta = 105.01(2)$, $\gamma = 91.72(2)^\circ$; $V = 1715(1)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ver.}} = 1.19$ g cm⁻³; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.08$ mm⁻¹; $F(000) = 664$; $T = 293$ K; Kristallabmessungen: $0.5 \times 0.6 \times 0.7$ mm³; Siemens R3m/V-Diffraktometer; $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$; 6289 gemessene, 6013 unabhängige Reflexe, davon 4735 mit $|F| > 3\sigma(F)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit SHELXTL-Plus verfeinert (420 Parameter): $R = 0.079$ ($R_w = 0.091$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$, $g = 0.0010$), anisotrop verfeinert für Nicht-H-Atome (C-Atome der fehlgeordneten *tert*-Butylgruppe (s.o.f. (C18, C19, C20) = 0.49(1)) isotrop verfeinert), H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Riding-Modell verfeinert. Es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt.
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56894, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] Vgl. kristalline Einschlußkomplexe von Wirtverbindungen mit Carboxygruppen: a) E. Weber, *J. Mol. Graphics*, **1989**, 7, 12; b) I. Csöreg, O. Gallardo, E. Weber, S. Finge, C. Reutel, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1992**, 3, 1555.