

Abbildung 5. a) Schematisches Diagramm des Hochtemperatur/Hochdruck-FT-IR-Durchflußreaktionssystems. b) Querschnittsansicht einer für Hochdruck- und Hochtemperatur-Bedingungen geeigneten optischen IR-Zelle.

Die Genauigkeit der Raman-Frequenz der symmetrischen OH-Schwingung (ν_1) hängt von den Veränderungen der optischen Pixelbreite des CCD-Detektors ab, und der resultierende Frequenzfehler für ν_1 liegt innerhalb von 2.0 cm^{-1} .^[8]

Eingegangen am 22. März 1999 [Z13199]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2910–2914

Stichwörter: Schwingungsspektroskopie • Solvenseffekte • Überkritische Flüssigkeiten • Umlagerungen

- [1] a) *NBC/NRC Steam Tables* (Hrsg.: L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell), Hemisphere, New York, **1984**; b) *High-Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties* (Hrsg.: P. R. J. Fernandez, H. R. Corti, M. L. Japer), CRC, Boca Raton, FL, **1992**; c) R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, *Chem. Eng. News* **1991**, *69*, 2639; d) W. L. Marshall, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1981**, *10*, 295.
- [2] a) K. Hatakeyama, Y. Ikushima, S. Ito, O. Saito, N. Saito, *Chem. Lett.* **1997**, 245; b) B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. Malaluan, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1552.
- [3] a) M. Siskin, A. R. Katritzky, *Science* **1991**, *254*, 231; b) D. M. Masten, B. R. Foy, D. M. Harradine, R. B. Dyer, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8557; c) A. R. Katritzky, S. M. Allin, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 399; d) J. W. Schoppelrei, M. L. Kieke, T. B. Brill, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7463; e) M. B. Korzenski, J. W. Kolis, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5611; f) J.

An, L. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, R. W. Trainor, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2505; g) O. Saito, Y. Ikushima, T. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9100; h) P. E. Savage, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 603; i) K. Chardler, F. Deng, A. K. Dillow, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 5175.

- [4] a) E. U. Franck, K. Roth, *Discuss. Faraday Soc.* **1967**, *43*, 108; b) W. Kohl, H. A. Lindner, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1586; c) H. Ohtaki, T. Radnai, T. Yamaguchi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *41*; d) Y. Ikushima, K. Hatakeyama, N. Saito, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5855.
- [5] a) M. C. Burguet, A. Aucejo, A. Corma, *Can. J. Chem. Eng.* **1987**, *65*, 944; b) S. Saito, K. Urabe, Y. Izumi, *J. Catal.* **1986**, *102*, 99.
- [6] a) C. A. Bunton, T. Hadwick, D. R. Llewellyn, Y. Pockier, *J. Chem. Soc.* **1958**, 403; b) J. F. Duncan, K. R. Lynn, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3512; c) A. Hill, E. W. Flosdorff, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1941**, *1*, 462; d) T. Moriyoshi, K. Tamura, *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **1970**, *40*, 48; e) J. Boeseken, W. R. van Tonninger, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1920**, *39*, 187; f) B. Kuhlman, E. M. Arnett, M. Siskin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3098.
- [7] D. B. Mitton, P. A. Marrone, R. M. Latanision, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L59, zit. Lit.
- [8] Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3029; Y. Ikushima, K. Hatakeyama, N. Saito, M. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1763.
- [9] a) M. M. Hoffmann, S. Conradi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3811; b) N. Matsubayashi, C. Wakui, M. Nakahara, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 2573.
- [10] E. T. Ryan, T. Xiang, K. P. Johnston, M. A. Fox, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9395.
- [11] a) Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2293; b) J. B. Ellington, J. F. Brennecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1094.
- [12] C. F. R. Allen, A. Bell, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1955**, *3*, 312.
- [13] A. A. Clifford, K. Pople, W. J. Gaskill, K. D. Bartle, C. M. Rayne, *Chem. Commun.* **1997**, 595.

Gastkontrollierte Bildung einer über Wasserstoffbrücken gebundenen Kapsel**

Alexander Shivanyuk,* Erich F. Paulus* und Volker Böhmer*

Für verschiedene konkavе, selbstkomplementäre Moleküle^[1] wurde die selbstorganisierte Bildung dimerer, über Wasserstoffbrücken gebundener Kapseln nachgewiesen, in denen unterschiedliche Gäste reversibel eingeschlossen sein können. Der Einschluß eines geeigneten Gastes ist normalerweise auch für die Dimerisierung notwendig, da ein leerer oder unvollständig gefüllter Hohlraum thermodynamisch

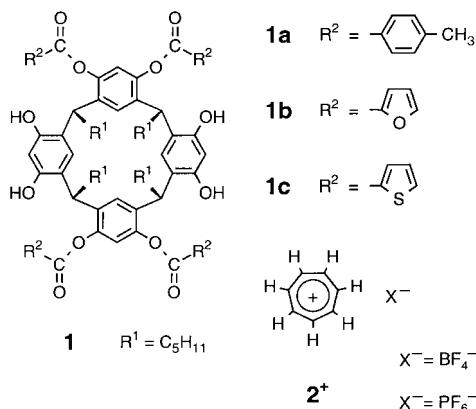
[*] Dr. A. Shivanyuk, Dr. V. Böhmer
Fachbereich Chemie und Pharmazie
Abteilung Lehramt Chemie der Universität
Duesbergweg 10–14, D-55099 Mainz
Fax: (+49) 6131-395419
E-mail: shiva@mail.uni-mainz.de
vboehmer@mail.uni-mainz.de

Dr. E. F. Paulus
Hoechst Marion Roussel
D-65926 Frankfurt/Main
E-mail: Erich.Paulus@hmrag.com

[**] Diese Untersuchung wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn H. Kolshorn (Universität Mainz) für die 2D-NMR-Messungen.

unvorteilhaft wäre.^[2] Wir beschreiben hier einen neuen Typ dimerer, über Wasserstoffbrücken gebundener Kapseln, deren Bildung durch die Menge der verfügbaren Gastverbindung kontrolliert werden kann.

C_{2v} -symmetrische Tetraester **1** lassen sich leicht durch regioselektive Acylierung von Resorcarenen mit verschiedenen Säurechloriden herstellen.^[3] Die Moleküle enthalten vier phenolische Hydroxygruppen und vier Estercarbonylgruppen als potentielle Wasserstoffbrücken-Donoren bzw. -Akzeptoren und sollten nach Molekülmodellen zur Dimerisierung über acht $\text{CO} \cdots \text{HO}$ -Brücken unter Bildung eines geschlossenen π -basischen Hohlraums fähig sein. Das Tropyliumion **2**⁺ als π -Acceptor müßte ein geeigneter Gast oder ein Templat für solch einen Komplex sein.



Die ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , 293 K) der Tetraester **1a**–**1c** enthalten scharfe Signale, u. a. ein Triplett für die Methin-Protonen der Brücken und vier Singulets für die Protonen der Resorcinringe^[4] (Abbildung 1 a). Überraschenderweise erfolgt im Fall von **1a** und **1b** der Protonenaustausch zwischen den Hydroxygruppen und dem stets in Spuren vorhandenen Wasser mit einer Geschwindigkeit, die keine Beobachtung der entsprechenden Signale erlaubt. Dies zeigt, daß die Hydroxygruppen keine starken intramolekularen $\text{CO} \cdots \text{HO}$ -

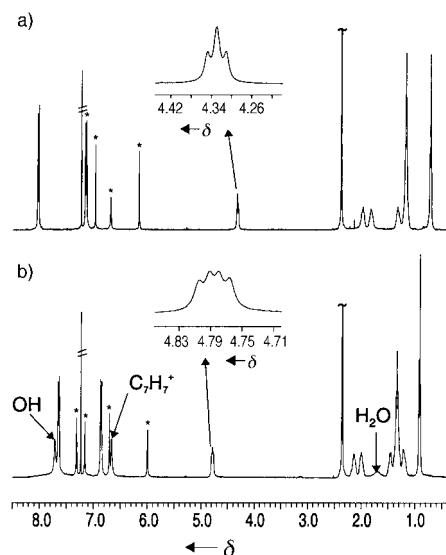


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CDCl_3 , 293 K, $c(\mathbf{1a}) = 10^{-2}$ M) von: a) Tetraester **1a**; b) $(\mathbf{1a}\text{C}_7\text{H}_7^+\mathbf{1a})\text{PF}_6^-$. Die Signale für die Protonen des Resorcarens sind durch einen Stern markiert.

Brücken bilden, sondern für die Wechselwirkung mit dem in CDCl_3 vorhandenen Wasser zur Verfügung stehen.

Tropylium-Salze **2**⁺ X^- werden durch **1** in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 solubilisiert. Die intensiv orange-rote Farbe solcher Lösungen ($\lambda_{\text{max}} = 463$ nm, CH_2Cl_2) wird durch die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen mit C_7H_7^+ verursacht.^[5] Die Komplexierung von $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{PF}_6^-$ verändert auch deutlich die ^1H -NMR-Spektren der Resorcaren **1a**–**c**. Besonders bemerkenswert ist die Verschiebung des Signals der Brücken zu tieferem Feld ($\Delta\delta = 0.45$) und die Änderung seiner Multiplizität (Abbildung 1 b).^[6] Außerdem wird der Protonenaustausch zwischen den Hydroxygruppen von **1a** und **1b** und Wasser langsam auf der NMR-Zeitskala, was auf die Bildung von starken Wasserstoffbrücken hinweist.

Die Kombination von COSY-, ^{13}C -DEPT- und ^1H - ^{13}C -Korrelationsmessungen erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Signale für das eingeschlossene C_7H_7^+ -Ion (Abbildung 1 b). Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint dieses Signal in den Komplexen mit **1a**, **1b** und **1c** bei $\delta = 6.66$, 6.58 bzw. 6.53, also auf Grund der Abschirmung durch die Resorcinringe stark zu hohem Feld verschoben ($\Delta\delta \approx -2.6$).^[7] Die Integration ergibt, daß zwei Resorcarenmoleküle **1** ein Tropylium-Kation komplexieren.^[8]

Alle diese Daten stehen im Einklang mit einem Einschluß des C_7H_7^+ -Ions im π -basischen Hohlraum des wasserstoffbrückengebundenen Resorcarendimers. Die ^1H -NMR-Spektren von **1** zeigen keine Veränderung bei Zusatz von Benzol oder Toluol (als potentielle raumfüllende Gäste von **1**₂), was den Schluß nahelegt, daß Wirt-Gast-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle bei der Bildung von $(\mathbf{1}\text{C}_7\text{H}_7^+\mathbf{1})\text{X}^-$ spielen.

Das ^1H -NMR-Spektrum einer Mischung aus $(\mathbf{1a}\text{C}_7\text{H}_7^+\mathbf{1a})\text{PF}_6^-$ und $(\mathbf{1b}\text{C}_7\text{H}_7^+\mathbf{1b})\text{PF}_6^-$ zeigt einen doppelten Satz scharfer Signale für jedes Resorcaren und drei Signale für die C_7H_7^+ -Protonen (Abbildung 2). Dieses Muster kann durch die Bildung kinetisch stabiler Heteroassoziate $(\mathbf{1a}\text{C}_7\text{H}_7^+\mathbf{1b})\text{PF}_6^-$ in mehr oder weniger statistischem Verhältnis erklärt werden. Auch das ROESY-Spektrum zeigt intensive Kreuzpeaks zwischen den aufgelösten Signalen der Homo- und Heteroassoziate.

Die hohe thermodynamische Stabilität von $(\mathbf{1c}\text{C}_7\text{H}_7^+\mathbf{1c})\text{BF}_4^-$ zeigt sich dadurch, daß die Absorbanz der Charge-Transfer-Bande proportional zur Konzentration ist ($c = 0.35$ –5.5 mM; $\epsilon_{463} = 398 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Dies beweist, daß keine merkliche Dissoziation des Komplexes bei Verdünnung auftritt.

Im Unterschied zu anderen selbstorganisierten Kapseln^[9] kann der Grad der Dimerisierung von **1** leicht durch die Menge an Tropyliumsalz kontrolliert werden. Wenn weniger als 0.5 Äquivalente $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{X}^-$ bezogen auf **1** solubilisiert sind, so beobachtet man die entsprechenden Mengen von $(\mathbf{1}\text{C}_7\text{H}_7^+\mathbf{1})\text{X}^-$ sowie von freiem **1**.^[10] Für Verhältnisse **1**: $(\mathbf{1}\text{C}_7\text{H}_7^+\mathbf{1})\text{X}^-$ von 3.0, 1.0, 0.33 ist der Austausch von **1** zwischen Monomer und Dimer langsam auf der ^1H -NMR-Zeitskala (200 MHz, CDCl_3 , 293 K), obwohl eine leichte Signalverbreiterung auftritt.^[11] Bei Zugabe von CD_3CN (10–20%) zu dieser Lösung kollabieren die Signale, und man beobachtet nur einen Satz von breiten Signalen für die Protonen des Resorcaren. Dies wird offensichtlich durch Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen von **1** und Acetonitril verursacht.

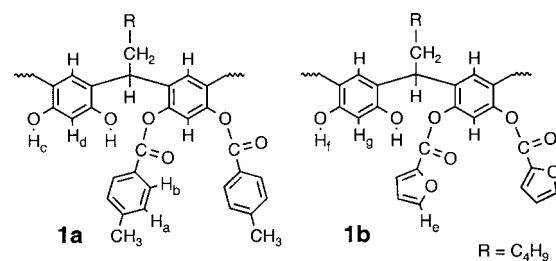
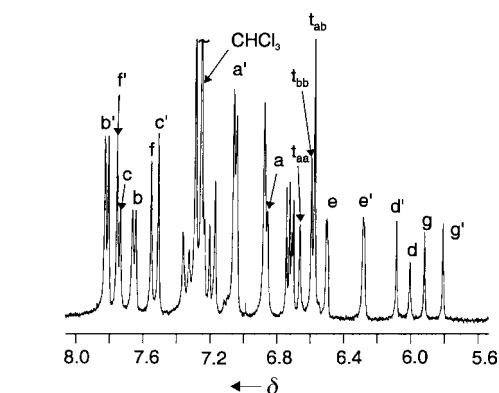


Abbildung 2. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Mischung von $(\mathbf{1}\mathbf{a} \text{C}_7\text{H}_7^+ \mathbf{1}\mathbf{a})\text{PF}_6^- + (\mathbf{1}\mathbf{b} \text{C}_7\text{H}_7^+ \mathbf{1}\mathbf{b})\text{PF}_6^-$. Die Signale des Heterodimers $(\mathbf{1}\mathbf{a} \text{C}_7\text{H}_7^+ \mathbf{1}\mathbf{b})\text{PF}_6^-$ sind durch einen Strich markiert. Die Singulets des in den Dimeren von **1a**, **1b** und in dem Heterodimer eingeschlossenen Tropyliumions sind mit t_{aa} , t_{bb} und t_{ab} gekennzeichnet.

Genau 1 Äquivalent **1c** kann pro Äquivalent $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{BF}_4^-$ in CD_3CN bei 293 K unter Bildung eines farbigen ($\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$) Charge-Transfer-Komplexes solubilisiert werden. In diesem Fall ist die Absorbanz jedoch nicht proportional zur Konzentration ($c(\mathbf{1}\mathbf{c}) = c(2^+) = 0.35 - 5.5 \text{ mM}$), offensichtlich wegen der Dissoziation des schwächeren Komplexes. Löst man durch Erwärmen größere Mengen von **1c**, so kristallisiert das überschüssige Resorcarene beim Abkühlen wieder aus, was für die Komplexierung in Acetonitril eine 1:1-Stöchiometrie nahelegt. NMR-Verdünnungsexperimente (293 K) zeigen, daß der Komplex auch kinetisch nicht stabil ist. Das Signal für C_7H_7^+ erfährt auch nur eine verhältnismäßig geringe Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = -0.22$ für $c(\mathbf{1}\mathbf{c}) = c(2^+) = 10^{-2} \text{ M}$).^[12]

Die große (thermodynamische und kinetische) Stabilität von $(\mathbf{1}\text{C}_7\text{H}_7^+ \mathbf{1})\text{X}^-$ in CDCl_3 wird also durch das Zusammenwirken von acht $\text{CO} \cdots \text{HO}$ -Wasserstoffbrücken und die Tropylium/Resorcin-Anziehung verursacht.

Strukturelle Einzelheiten konnten durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.^[13] In der Tat bilden zwei Moleküle **1c** im Kristall ein Dimer, das durch acht intermolekulare $\text{CO} \cdots \text{HO}$ -Brücken ($\text{O-O-Abstände } 2.76 - 2.86$, Abbildung 3) zusammengehalten wird. Ein Tropyliumion ist in dem so gebildeten Hohlraum eingeschlossen und bildet Winkel von 54.8° und 55.0° mit den Bezugsebenen^[14] von A und B. Die Pentylketten bilden zwei zusätzliche Höhlungen, von denen eine (Molekül A) durch das BF_4^- -Ion besetzt wird ($\text{C}_7\text{H}_7^+ \text{-B1} = 7.72 \text{ \AA}$), während die andere ein Molekül Hexan beherbergt. Diese Einlagerung des BF_4^- -Ions

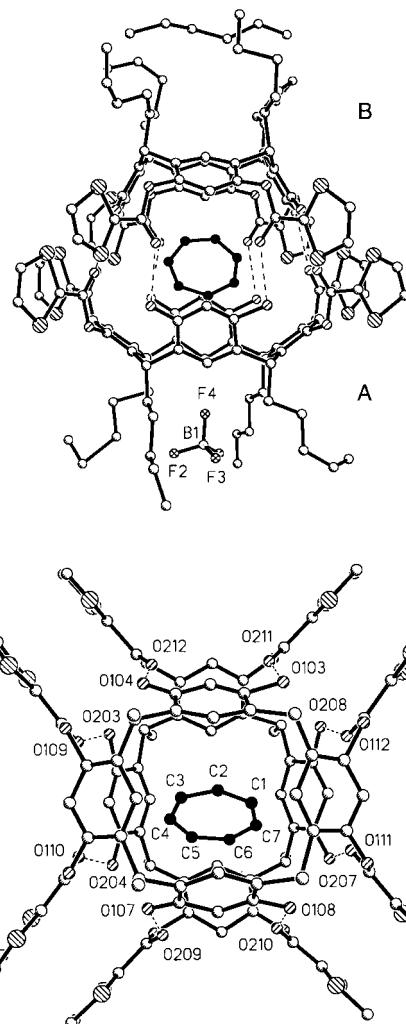


Abbildung 3. Struktur von $(\mathbf{1}\mathbf{c} \text{C}_7\text{H}_7^+ \mathbf{1}\mathbf{c})\text{BF}_4^-$ im Kristall. Die Schwefelatome der Thiophenringe sind über zwei Positionen fehlgeordnet. Seitenansicht (oben): Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien angedeutet; die Kohlenstoffatome des eingeschlossenen Tropyliumions sind zur Verdeutlichung dunkel gezeichnet. Blick auf ein Resorcarene (unten): Die Pentylreste, das BF_4^- -Ion und das Hexanmolekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Wasserstoffbrückengebundene Sauerstoffatome sind numeriert; Abstände [\AA]: O103-O211 2.81, O104-O212 2.81, O107-O209 2.86, O108-O210 2.79, O203-O109 2.79, O204-O110 2.76, O207-O111 2.80, O208-O112 2.79.

zwischen den Pentylketten von Resorcarene A führt zu einer unsymmetrischen Lage des Tropyliumions im Hohlraum. Die Abstände seines Zentrums von den Zentren der beiden Bezugsebenen von A und B betragen 4.13 und 4.89 \AA .

Ein unsubstituierter Resorcinring von A (C122-C127) und ein diacylierter Ring von B (C215-C220) sind sandwichartig um das Tropylium angeordnet (Abbildung 4). Der Abstand des C_7H_7^+ -Zentrums von der Ebene des quasi-parallelten Resorcinrings C122-C127 (Diederwinkel 5.4°) ist mit 3.57 \AA für Charge-Transfer-Wechselwirkungen geeignet, während die entsprechenden Werte für den weniger π -basischen diacylierten Ring C215-C220 (23.0° , 5.62 \AA) keine starke Wechselwirkung vermuten lassen. Andererseits sind die Abstände aller Kohlenstoffatome von C_7H_7^+ von den Ebenen der anderen sechs Resorcinringen im Einklang mit der Bildung von $\text{CH-}\pi$ -Bindungen (Abbildung 4).

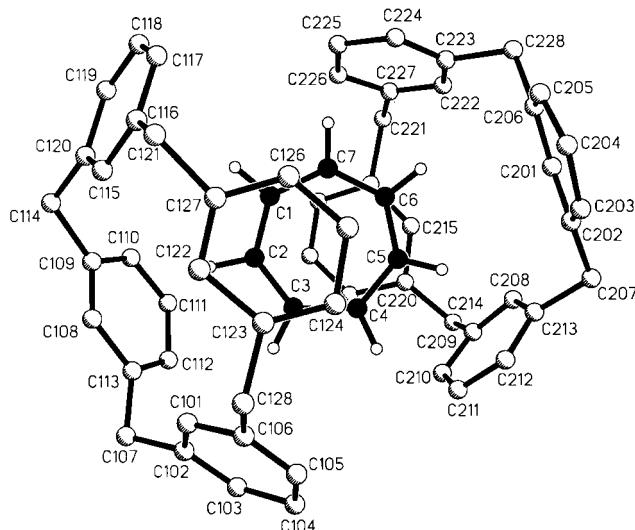


Abbildung 4. Die Lage des Tropyliumions zwischen den Molekülen A und B. Gezeigt sind nur Teile, die für die Wirt-Gast-Wechselwirkung wichtig sind; die kleinsten Abstände [\AA] zwischen den Kohlenstoffatomen von C_7H_7^+ und den Ebenen durch die angegebenen Arenringe betragen: C1-(C115-C120) 3.47, C2-(C108-C113) 3.35, C3-(C101-C106) 3.43, C4-(C208-C213) 3.15, C5-(C208-C213) 3.31, C6-(C201-C206) 3.61, C7-(C222-C227) 3.27.

Die C_{2v} -symmetrischen Resorcarene **1** stellen eine neue Klasse von selbstkomplementären Molekülen dar, die zur reversiblen Dimerisierung, kontrolliert durch den Einschluß von Tropyliumionen, fähig sind. Es konnte eindeutig gezeigt werden, daß weder die Wirt-Gast-Wechselwirkung allein noch die Wechselwirkung zweier Moleküle **1** über Wasserstoffbrücken ausreicht, um den Komplex (**1** C_7H_7^+ **1**) X^- zu bilden. Erst die kooperative Wirkung beider Faktoren führt zur quantitativen Bildung des 2:1 Wirt-Gast-Komplexes. Auf Grund des Charge-Transfers ist die Selbstorganisation von einem ausgeprägten optischen Signal begleitet, was für molekulare Kapseln noch nicht beobachtet wurde.

Eingegangen am 27. April 1999 [Z13319]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2906–2909

Stichwörter: Charge Transfer · Einschlußverbindungen · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken · Wirt-Gast-Chemie

- [1] M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647–1668.
- [2] R. G. Chapman, J. C. Sherman, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15911–15945.
- [3] A. Shvanyuk, E. F. Paulus, V. Böhmer, W. Vogt, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6448–6449.
- [4] Beim Abkühlen auf 217 K beobachtet man eine Verbreiterung und schließlich Aufspaltung des ^1H -NMR-Spektrums von **1a** (CDCl_3 , 500 MHz), höchstwahrscheinlich auf Grund eingeschränkter konformativer Beweglichkeit des Resorcarengerüstes (zwei C_{2v} -symmetrische Bootkonformationen).
- [5] Vergleiche: M. Lämsä, J. Pursiainen, K. Rissanen, J. Huuskonen, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 563–570.
- [6] Dynamische ^1H -NMR-Spektroskopie zeigt, daß durch die Komplexbildung des Tropyliumions die Konformation von **1a** verstift wird.

[7] Obwohl $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{BF}_4^-$ und $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{PF}_6^-$ nur sehr schlecht in CDCl_3 löslich sind, kann man für das Tropyliumion ein Singulett bei $\delta = 9.18$ finden, vergleichbar mit dem Wert von $\delta = 9.23$ in CD_3CN .^[5]

[8] Um eine vollständige Komplexbildung sicherzustellen, wurde für die Fest-Flüssig-Extraktion von $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{BF}_4^-$ oder $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{PF}_6^-$ 6–8 h ge- rührt.

[9] a) R. Meuisner, X. Garcias, S. Mecozzi, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 77–85; b) N. Branda, R. M. Grotfeld, C. Valdes, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 85–88; c) O. Mogck, M. Pons, V. Böhmer, W. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5706–5712.

[10] Der Grad der Dimerisierung von Tetrahydroxycavitanen konnte dagegen durch die Menge an Base kontrolliert werden, die zur Deprotonierung der Hydroxygruppen zum Dianion nötig ist, wobei ein geeigneter, raumerfüllender Gast (Pyrazin) im Überschuß vorhanden war: R. G. Chapman, G. Olovsson, J. Trotter, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6252–6260.

[11] Ein Signal für das freie Tropyliumion wird nicht beobachtet.

[12] Ein ähnlicher Effekt wurde im Falle des 1:1-Charge-Transfer-Komplexes zwischen $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{BF}_4^-$ und Dibenzo[24]kronen-8 in CD_3CN beobachtet ($K_{\text{ass}} = 10.2 \pm 0.3 \text{ M}^{-1}$).^[5] Leider verhinderte die geringe Löslichkeit der Resorcarene **1** in Acetonitril eine genaue Bestimmung von K_{ass} mit $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{X}^-$.

[13] Röntgenstrukturanalyse: Intensiv rote Kristalle wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung von (**1a** $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{1a}$) BF_4^- in CH_2Cl_2 /Hexan erhalten und in einer Lindemann-Glaskapillare mit etwas Mutterlauge eingeschmolzen. Messungen bei 21 °C mit einem Siemens-Vierkreis-Diffraktometer mit CCD, Siemens-Drehanode, (50 kV, 120 mA), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). LP- und empirische Absorptionskorrektur. Direkte Methoden (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467), Verfeinerung mit voller Matrix für jedes Resorcarenmolekül in der asymmetrischen Einheit gegen F^2 (G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen). $2(\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{S}_4) \cdot \text{C}_7\text{H}_7^-\text{BF}_4^- \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$, $M_r = 2683.10$, Kristallgröße $0.24 \times 0.15 \times 0.08 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe Cc , $a = 23.299(4)$, $b = 26.802(4)$, $c = 23.218(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92.05(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 14489 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.230 \text{ g cm}^{-3}$, $2\Theta_{\text{max}} = 36.0^\circ$, $\mu = 0.20 \text{ mm}^{-1}$, 1701 Parameter, 2210 Restraints, $R = 0.0719$ (für 4529 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR(F^2) = 0.2142$ für alle 9201 unabhängigen Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1101$, $R_g = 0.1214$), $S = 0.962$, min./max. Restelektronendichte $-0.24/0.32 \text{ e \AA}^{-3}$, $\sigma_{\text{C-C}} = 0.006 \text{ \AA}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-119100“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[14] Die Bezugsebene von **1** wird durch die vier Kohlenstoffatome der Methin-Brücken definiert.