

Konkave Farbstoffe mit Azobenzol-Einheiten als Chromophore, Photoschaltelelemente und hohlraumbildende Bausteine

Martin Bauer und Fritz Vögtle*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 27. Dezember 1991

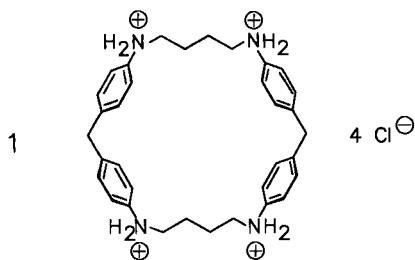
Key Words: Azobenzene / Concave dyes / Dyes / Isomerism, in-out / Macrocycles / Molecular switches

Concave Dyes with Azobenzene Units as Chromophores, Photoswitchable and Cavity-Forming Elements

Five monomacrocyclic (**12a**–**e**) and three types of threefold azobenzene-bridged oligomacrocyclic compounds (**15**, **17**, **28**, **31**) have been synthesized. Due to the cavity-forming chromophores at the periphery of these molecules they represent concave dyes. The watersoluble monocycles **12b**–**e** were photoisomerized and investigated before and after *E/Z* isomerization with regard to their host properties for small neutral

organic guest compounds. The bicyclic azobenzene derivative **31** with triphenylethane spacers exhibits *in/out* isomerism. The *in/out* isomer **31c** was separated by HPLC from **31a** and **b**, which are in equilibrium at room temperature. The tris(2-aminoethyl)amine-capped Schiff bases **15** and **17** form complexes with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$.

Ziel dieser Arbeit war es, konkav, mit Chromophor versehene Wirt-Verbindungen zur Komplexierung kleiner neutraler organischer Moleküle zu konstruieren, die in ihrer Bindungsstärke, Gastselektivität und Farbe von außen steuerbar sein könnten^[1]. Als Grundgerüst sollte ein Makrocyclus ähnlich dem bekannten Tetraazacyclophanan **1**^[2] dienen, dessen lipophiler, von zwei Diphenylmethan-Einheiten aufgespannter Innenraum kleine aromatische Gäste wie Durol aufzunehmen vermag.



Um einen maximalen Einfluß auf die Komplexierungseigenschaften ausüben zu können, sollte das von außen beeinflußbare Bauelement, der eigentliche „Schalter“, Bestandteil des Makrocyclus selbst sein und durch eine reversible Konfigurationsänderung die Hohlraumgeometrie – und Farbe – veränderbar gestalten. Wir entschieden uns für den Einbau von Azobenzol als photosensible Schalter-Einheit^[3], das photochemisch schnell von der (*E*)- in die (*Z*)-Konfiguration und sowohl durch Bestrahlung mit längerwelligem Licht als auch thermisch wieder in die stabilere (*E*)-Form übergeführt werden kann (Abb. 1).

Die Verknüpfung an den restlichen Teil des Makrocyclus erfolgt über Stickstoffatome. Als Position für die Aminofunktionen kam nur die *meta*-Substitution in Betracht, da Substituenten mit freien Elektronenpaaren in 2- oder 4-Po-

sition die Lebensdauer des (*Z*)-Azobenzols drastisch verringern und keine ausreichende Stabilität beider Zustände gewähren würden^[4,5]. Um als treibende Kraft bei der Komplexierung lipophiler Gäste den hydrophoben Effekt ausnutzen zu können, wurde Löslichkeit in polaren Solventien wie Wasser oder Methanol angestrebt. Dies gelingt bekanntermaßen durch Anbringen von Ladungen an der Peripherie des Cyclus, so daß der Innenraum nicht in seiner Attraktivität für lipophile Moleküle beeinträchtigt wird. Allerdings dürfen die Ladungen nicht durch Protonierung eines Amins, sondern müssen durch alkylierende Quartärisierung zustande kommen, da die Reisomerisierung von (*Z*)-Azobenzolen säurekatalysiert abläuft^[4,6].

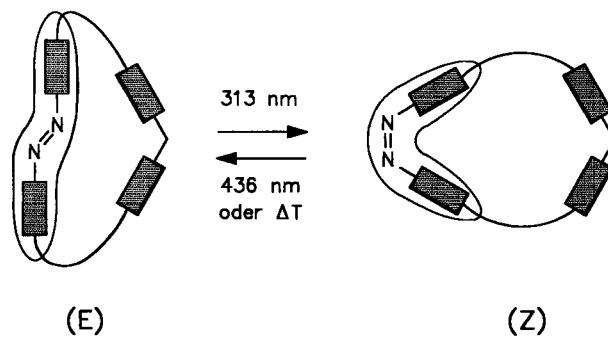
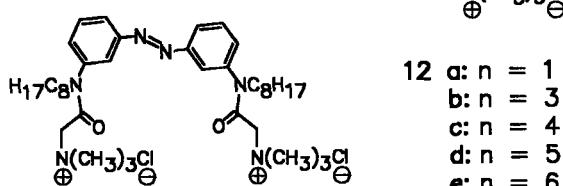
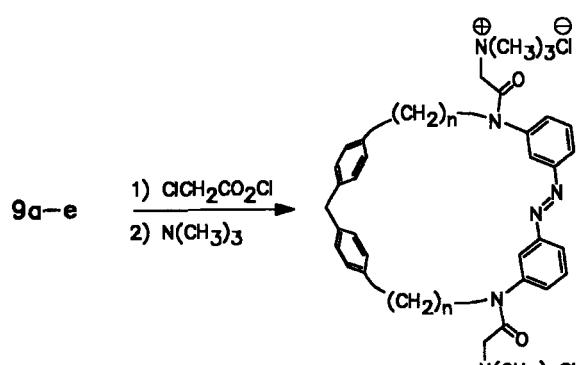
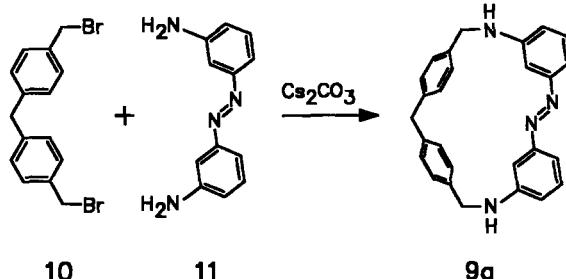
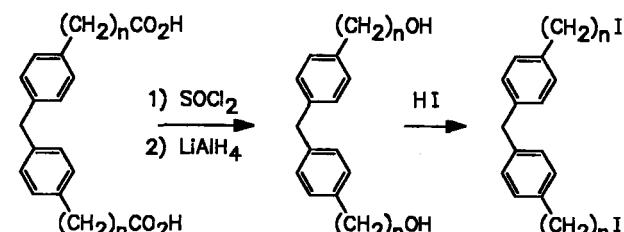
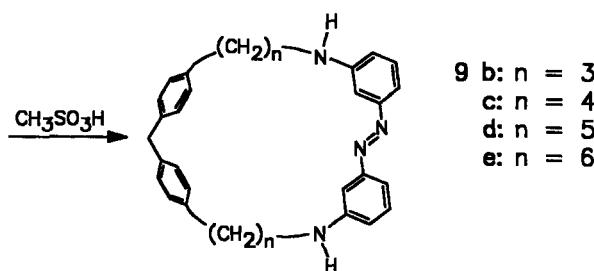
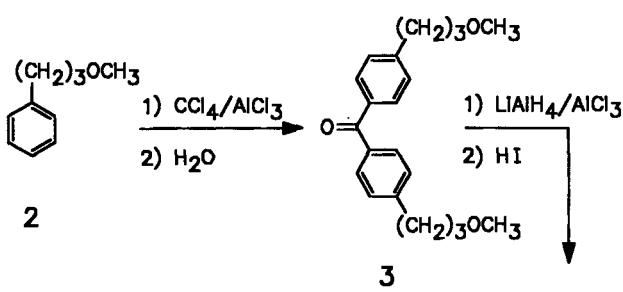
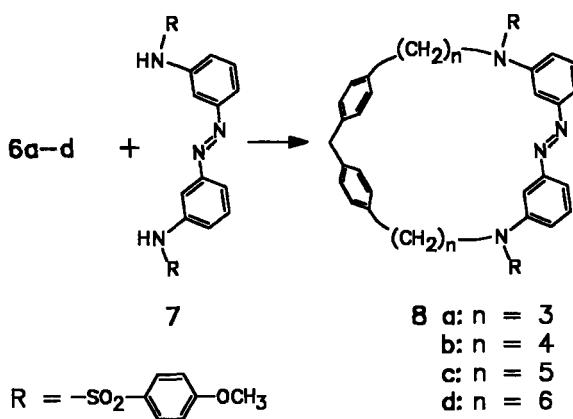


Abb. 1. Geometrie-Änderung eines flexiblen, cyclischen Moleküls mit einer Azogruppe als Photoschaltelelement (schematisch)

Molekülstrukturen dieses Typs, in denen Chromophore (hier Azobenzol-Einheiten) den Molekülhohlraum einrahlen, lassen sich als konkave Chromophore bzw. als konvexe Farbstoffe – besonders bei Vorliegen von (*Z*)-Azo-benzol-Elementen – auffassen^[1].

Synthese der Makromonocyclen

Der entscheidende Schritt zur Darstellung von **12b–e** liegt in der Cyclisierung durch doppelte Alkylierung des Sulfonamids **7** mit den Diiodiden **6a–d** unter Verdünnungsbedingungen mit über 40% Ausbeute. Die Diiodide werden aus den Dicarbonsäuren **4a–c** durch Reduktion der Säurechloride mit LiAlH_4 und anschließende Umsetzung der Diole **5a–c** mit Iodwasserstoffsäure gewonnen. **6a** erhält man durch Friedel-Crafts-Alkylierung von Methoxyphenylpropan **2** mit Tetrachlormethan, Hydrolyse des primär entstandenen Dichlorids zum Benzophenon **3**, Reduktion der Carbonylfunktion mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ und anschließende Etherspaltung mit HI .



12f

Die cyclischen Amine **9b–e**, die man nach Abspaltung der Methoxyphenylsulfonylgruppe mit Methansulfonsäure erhält, und **9a**, das durch direkte Cyclisierung des Diaminobenzols **11** mit Bis[4-(brommethyl)phenyl]methan (**10**) dargestellt werden muß, werden mit Chloracetylchlorid zu Diamiden und weiter mit Trimethylamin zu den Zielverbindungen **12a–e** umgesetzt. Analog gelingt die Darstellung des offenkettigen Diammoniumchlorids **12f** als Vergleichsverbindung. Da die Dichloride hygroskopisch und letzte Reste von Wasser oder Alkohol nur schwierig zu entfernen sind, wurden teilweise zu analytischen Zwecken die Perchlorate durch doppelte Umsetzung mit wässriger Natriumperchlorat-Lösung dargestellt. Das Amin **9a** konnte nicht aus dem entsprechenden Sulfonamid erhalten werden, obwohl die Spaltung der Methoxybenzolsulfonamide mit Methansulfonsäure gegenüber der Tosylspaltung aus Toluolsulfonamiden mit Schwefelsäure Vorteile wegen der besseren Löslichkeit bietet.

Eigenschaften der Makromonocyclen

Die Diammoniumverbindungen **12a–f** sind erwartungsgemäß in Wasser und Methanol sehr gut löslich. Sie fallen bei der Synthese, sofern sie unter Lichtausschluß durchgeführt wurde, als reine (*E*)-Isomere an und lassen sich durch Bestrahlung bei 313 nm [Absorptionsmaximum des $\pi-\pi^*$ -Übergangs des (*E*)-Isomeren] weitgehend in die (*Z*)-Form überführen. Eine Trennung beider Isomere mittels Chromatographie oder Kristallisation gelang zwar nicht, jedoch ist dies bei einem beobachteten Umsatz von über 70% für eine qualitative Betrachtung der Komplexierungseigenschaften nicht erforderlich. Die UV-Spektren zeigen nach Belichtung im photostationären Gleichgewicht eine deutliche Abnahme der Absorption bei 315 nm gegenüber der reinen, unbelichteten (*E*)-Form, was auf eine entsprechende Abnahme der Konzentration des (*E*)-Isomeren zugunsten der des (*Z*)-Isomeren zurückzuführen ist. Belichtung bei 436 nm im Bereich der $n-\pi^*$ -Absorption führt zu einem zweiten photostationären Gleichgewicht, in dem wieder überwiegend das (*E*)-Isomer vorliegt (Abb. 2). Vollständige Reisomerisierung erhält man durch mehrstündigiges Erhitzen auf 80 °C. Bei dieser Temperatur beträgt die Halbwertszeit ca. 50 Minuten sowohl für die Cyclen **12b–e** als auch für das offenkettige **12f**, was auf eine hohe innere Beweglichkeit der Cyclen schließen lässt. Die Halbwertszeit bei Raumtemperatur liegt bei über 32 Tagen, also in der gleichen Größenordnung wie für unsubstituiertes (*Z*)-Azobenzol^[4], so daß belichtete Proben für die Zeit der Komplexierungsexperimente als stabil angesehen werden können.

hängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, was auf Selbstaggregation der Moleküle schließen lässt. Auffällig ist vor allem die Verschiebung und Verbreiterung der acht zu einem Singulett zusammenfallenden aromatischen Protonen des Diphenylmethanbausteins. Da eine solche Aggregatbildung durch intermolekulare Micelleneinschlüsse eine intramolekulare Komplexbildung eines Gastes vortäuschen kann, wurden die Wirt/Gast-Experimente mit Benzol, Durol, *p*-Xylool, Hydrochinon, Hydrochinon-dimethylether, Naphthalin und 2,7-Dihydroxynaphthalin in Methanol/Wasser (3:1) durchgeführt. Nach Modellbetrachtungen und MMPMI-Berechnungen^[8] sollten diese potentiellen Gastmoleküle in der (*E*)- oder (*Z*)-Form der größeren Cyclen Platz finden. Bei keiner der möglichen Wirt/Gast-Kombinationen zeigte sich jedoch eine signifikante Verschiebung eines Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vor oder nach Bestrahlung bei 313 nm. Auch konnte keine Beeinflussung der Geschwindigkeit der thermischen Reisomerisierung beobachtet werden.

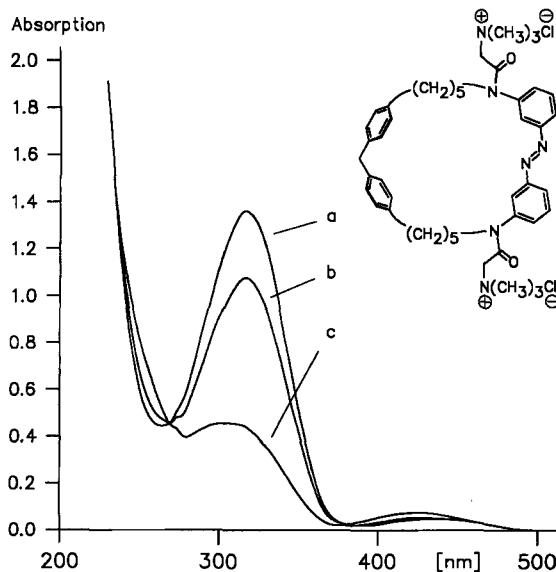
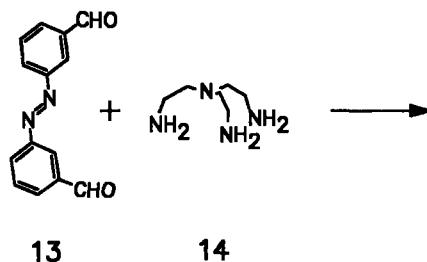
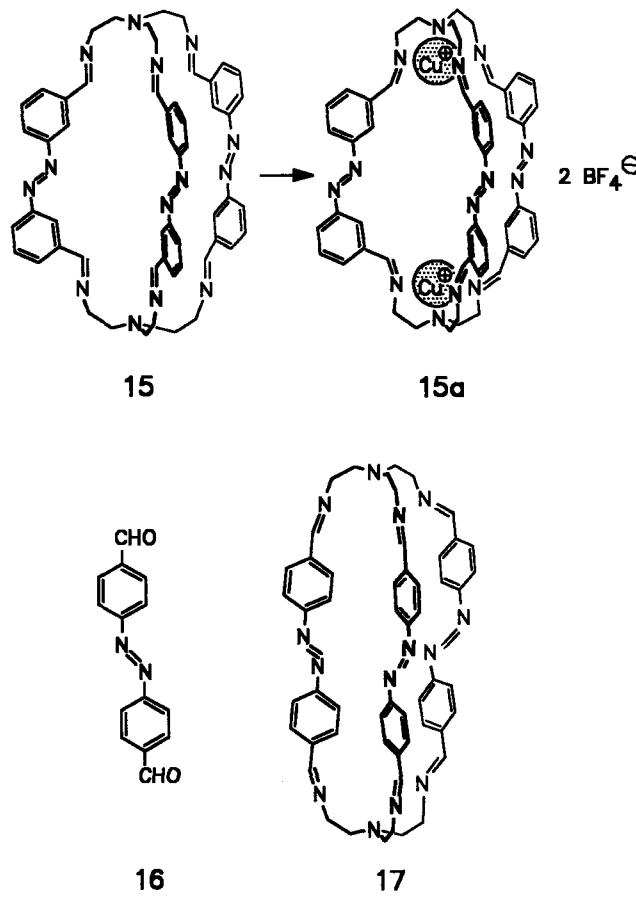


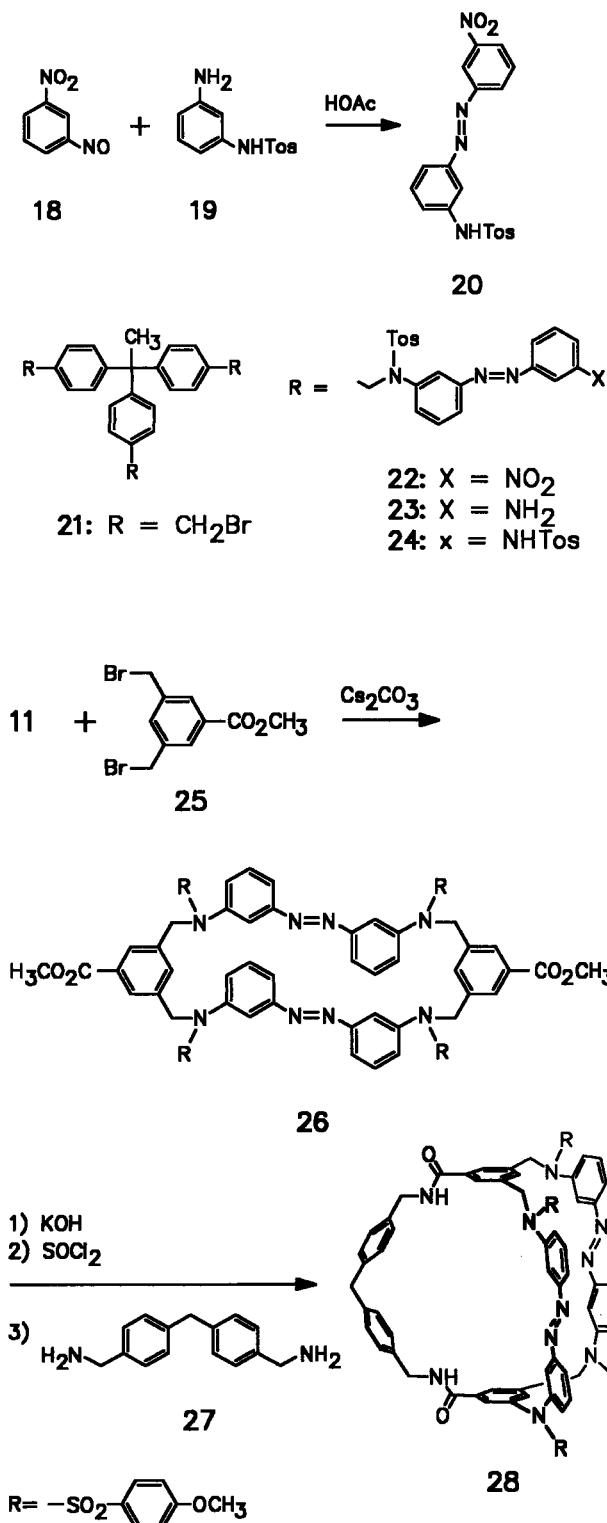
Abb. 2. UV-Spektren von (*E*)-**12d** (a), **12d** im photostationären Gleichgewicht nach Bestrahlung bei 436 nm (b), **12d** im photostationären Gleichgewicht nach Bestrahlung bei 313 nm (c); Konzentrationen jeweils 10^{-4} mol/l in Wasser

In wässriger Lösung beobachtet man für **12e** – bei nur zwei Ladungen auf 47 C-Atome erwartungsgemäß^[7] – bereits bei Konzentrationen von 1 mg/ml konzentrationsab-



Synthese der Makrobicyclen

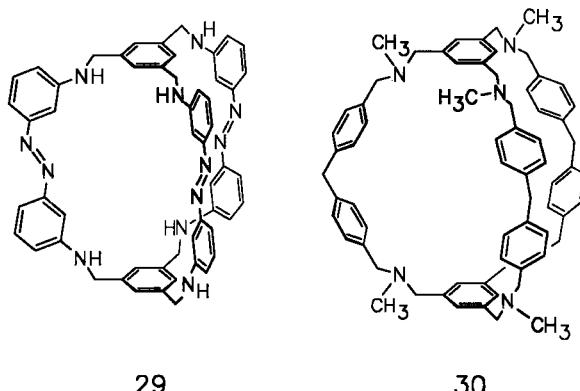
Ausgeprägtere Hohlräume als die Monocyclen **12a–e** bieten die Bicyclen **15**, **17**, **28** und **31**, die nach drei verschiedenen Strategien synthetisiert wurden. **15** und **17** lassen sich in einer einstufigen Synthese mit sechsfacher Bindungsknüpfung aus den entsprechenden Dialdehyden **13** bzw. **16** und Tris(2-aminoethyl)amin (**14**) ohne Verdünnungsbedingungen darstellen.



Die gleiche Strategie zur Synthese von **31**, also die Umsetzung von 3,3'-Bis(*p*-tosylamino)azobenzol mit dem Tribromid **21**, die auch bei der Synthese des kleineren Bicyclus **29** angewandt wurde^[9], scheitert jedoch an der schnellen intramolekularen Reaktion der nach dem ersten Schritt noch freien Amidfunktion mit der gut erreichbaren zweiten Brommethylgruppe des gleichen Moleküls. Daher wurde **21** zunächst mit dem unsymmetrischen Azobenzolbaustein **20**, der durch Kondensation des Amins **19** mit 1-Nitro-3-nitrosobenzol (**18**) erhalten wird, dreifach verlängert und nach Reduktion der Nitrogruppen zum Triamin und dessen Tosylierung unter Verdünnungsbedingungen und dreifacher Bindungsknüpfung mit einem weiteren Molekül **21** cyclisiert.

Eine dritte Strategie, zwei aufeinanderfolgende Cyclisierungen mit vier- und zweifacher Bindungsknüpfung, führt zu **28** mit zwei unterschiedlichen Brücken. Durch Umsetzung von **11** mit dem Dibromid **25** erhält man zunächst den Monocyclo **26**, der nach Hydrolyse der Estergruppen und Überführen in das Säurechlorid mit dem Diamin **27** zum Bicyclus reagiert.

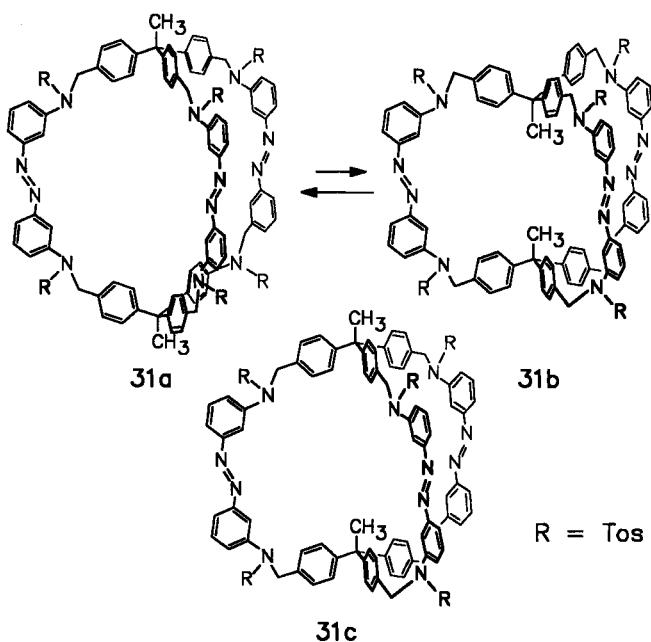
Mit zwei Azobenzol- und einer Diphenylmethan-Brücke stellt **28** einen Kompromiß zwischen dem sehr guten Wirt **30** mit drei Diphenylmethanbausteinen^[9] und wenig flexiblem Hohlräum und **29**, das mit drei Azobenzol-Einheiten zwischen vier verschiedenen Konfigurationsisomeren und damit vier Hohlräumformen geschaltet werden kann^[10], dar.



Eigenschaften der Makrobicyclen

all-(E)-31 fällt bei der Synthese als Gemisch der drei Isomeren **31a–c** an, die durch HPLC getrennt werden können. Die Identifizierung erfolgt anhand der chemischen Verschiebung der Methylgruppenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum und der Chromatographie. Gegenüber der *out*-ständigen Methylgruppe sind die Signale der *in*-Methylprotonen hochfeldverschoben, da diese stärker von den benachbarten Phenylengruppen abgeschirmt werden. Während das *in/out*-Isomere **31c** nach Hindurchschwingen einer Brücke durch den von den beiden anderen Brücken und den „Spacern“ gebildeten Ring bei gleichzeitiger halber Drehung der Triphenylethan-Einheiten nur in sich selbst übergeführt wird, führt dieser Prozeß beim *out/out*-Isomeren **31a** zum *in/in*-Isomeren **31b** und umgekehrt. Dies spiegelt sich auch im Verhalten der durch HPLC getrennten Fraktionen wider. So

konnten schon kurze Zeit nach sauberer Trennung in der Fraktion von **31a** bei nochmaliger Chromatographie wieder die Isomeren **31b** und **31c** in der Lösung von **31b** gefunden werden, während die Fraktion des *in/out*-Cyclus, dessen Retentionszeit zwischen der von **31a** und **31b** liegt, unverändert blieb. Das sowohl durch Chromatographie als auch durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmte Verhältnis von *out/out*- zu *in/in*-Isomerem liegt im Gleichgewicht bei Raumtemperatur ungefähr bei 3:2. Ob das energetisch ungünstigere **31b** schon bei der Cyclisierung gebildet wird oder erst aus primär vorliegendem **31a** entsteht, bleibt offen.



15 und **17** bilden ähnlich wie Tris(2-aminoethyl)amin selbst^[11] Komplexe mit Übergangsmetall-Ionen verschiedener Oxidationsstufen. Die entsprechenden Cu(I)-Komplexe wurden aus Cu(CH₃CN)₄BF₄ dargestellt. Die sofort zu beobachtende Farbänderung der Lösung bei der Zugabe des Metalls im Fall von **15** von rotorange nach gelb liegt weniger an einer Verschiebung, sondern vielmehr an einer Verbreiterung der Absorptionsbande. Wegen der Vinylogie der Brücken in **17** sollte dieser Bicyclus nach Bestrahlung keine stabile (*Z*)-Form liefern. **15** und dessen Cu(I)-Komplex **15a** sind nicht in dem Maße schaltbar wie die beschriebenen Monocyclen, was auf die Vergrößerung des mesomeren Systems zurückzuführen ist. Dies sollte sich durch Hydrierung der C=N-Doppelbindung beheben lassen. Die Geschwindigkeit der Reisomerisierung, gemessen in THF/Acetonitril (1:1), ist beim Cu-Komplex gegenüber dem freien Liganden um den Faktor 1.5 höher. Dies dürfte einerseits eine Folge der Verringerung der Elektronendichte durch die Komplexbildung und damit Schwächung des N=N-Doppelbindungscharakters sein. Andererseits ist der Abstand beider Kupfer-Ionen voneinander in einem Liganden mit einer oder mehreren (*Z*)-Azobenzol-Brücken geringer und damit die Abstoßung zwischen beiden größer.

Wir ziehen aus dieser Arbeit den Schluß, daß zum Erreichen der eingangs erwähnten Fernziele anstelle der beiden

positiven Ladungen in **12a–e** neue Wirtmoleküle mit wenigstens vier Ladungen erforderlich sind. Sie sollten abgesehen von der erforderlichen Wasserlöslichkeit nicht nur weniger zur Micellbildung neigen und dank der hier gewonnenen Erfahrungen günstig schaltbar, sondern obendrein in der Lage sein, Gastmoleküle im Molekülhohlraum abhängig vom Schaltvorgang aufzunehmen. Dann ist auch zu erwarten, daß die Lichtabsorption des konkaven Farbstoffs vom Gast spezifisch beeinflußt wird (Farbsensor).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Dr. H. Becker (Arbeitskreis Prof. Dr. J. Bargon) für die Durchführung von Isomerisierungsexperimenten und die Messung von UV-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch (Reichert), unkorrigiert. — MS: MS-30, MS 50 (AEI), Concept 1H (Kratos). — ¹H-NMR: WP-60 (60 MHz), WH-200 (200 MHz), Aspect 2000 (250 MHz) (Bruker Physik AG). — ¹³C-NMR: WH-90 (22.63 MHz), WH-200 (50.32 MHz), Aspect 2000 (62.90 MHz) (Bruker Physik AG). — IR: Unicam-SP-1100-IR-Spectrometer (Pye Unicam). — UV/Vis: Spectrometer Cary 219 (Varian Associates), UV-1200A (Shimadzu). — HPLC: Chromatography Pump Model 510 mit Absorbance Detector 440 (Waters Associates; analytisch), Modell 305 mit Holochrome Detektor (Abimed; präparativ). — Photochemische Isomerisierung: 1000-W-Hg-Xe-Hochdrucklampe (Oriel) mit wassergekühlten Farbglasfiltern SFK 18 (313 nm) und SFK 20 (436 nm) (Schott). — Chromatographie: Kieselgel 0.063–0.100 mm (Merck). — CHN-Analysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

3,3'-Bis[(4-methoxyphenylsulfonyl)amino]azobenzol (7): 5.31 g (25 mmol) 3,3'-Diaminoazobenzol (**11**)^[12] und 11.15 g (54 mmol) 4-Methoxyphenylsulfonylchlorid werden in 120 ml Pyridin 2 h bei 70°C gerührt. Anschließend wird in 500 ml Wasser gegossen und mit konz. HCl angesäuert. Es wird filtriert, der Feststoff mit Wasser gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 12.69 g (92%), Schmp. 201–202°C; *R*_f = 0.41 (CH₂Cl₂/CH₃OH, 30:1, v/v). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3370 cm⁻¹ (m), 1345 (m), 1265 (m), 1180 (s). — ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): δ = 3.80 (s, 6 H, OCH₃), 7.05 (d, ³*J = 8.5 Hz, 4 H, ArH), 7.2–7.6 (m, 8 H, ArH), 7.75 (d, ³*J = 8.5 Hz, 4 H, ArH), 10.5 (s, 2 H, NH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 552.1145 (47) [M⁺] (ber. 552.1137), 262 (88), 171 (74), 155 (100).**

*C*₂₂H₂₄N₄O₈S₂ (552.6) Ber. C 56.51 H 4.38 N 10.14
Gef. C 56.52 H 4.56 N 10.14

4,4'-Bis(3-methoxypropyl)benzophenon (3): In eine Mischung von 25.5 g (170 mmol) Methyl(3-phenylpropyl)ether (**2**)^[13] und 33 ml (52.5 g, 340 mmol) Tetrachlormethan werden portionsweise 38.0 g (285 mmol) Aluminiumchlorid so eingetragen, daß sie nur schwach siedet. 1 h nach der letzten Zugabe gießt man auf 300 ml Eis, versetzt mit 80 ml konz. HCl, destilliert überschüssiges Tetrachlormethan ab und erhitzt noch 1 h unter Rückfluß, um das primär entstandene Dichlorid zu hydrolyseren. Nach Abkühlen wird mehrmals mit Chloroform extrahiert, die vereinigten Extrakte werden mit NaHCO₃-Lösung und Wasser neutral gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Man destilliert erst das Lösungsmittel, dann im Feinvakuum nicht umgesetzten Ether ab und reinigt das zurückbleibende braune Öl chromatographisch mit Dichlormethan/Methanol (30:1, v/v). Das blaßgelbe zähe Öl erstarrt im Kühlschrank zu farblosen Kristallen. Ausb. 5.64 g (20%), *n*_D²⁷ = 1.5580; *R*_f = 0.54 (CH₂Cl₂/CH₃OH, 30:1, v/v). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹ (s), 1620

(s), 1290 (s), 1200 (m), 1040 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.9$ (quint, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, CH_2), 2.8 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.35 (s, 6H, CH_3), 3.4 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, OCH_2), 7.25 (d, $^3J = 8$ Hz, 4H, ArH), 7.8 (d, $^3J = 8$ Hz, 4H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.92$ und 32.31 (CH_2), 58.51 (CH_3), 71.58 (OCH_2), 128.31 und 130.22 (C_{ar}), 135.51 und 146.92 (C_{o}), 196.05 (C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 326 (33) [M^+], 294 (38) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 281 (16) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$].

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3$ Ber. 326.1882 Gef. 326.1884

4,4'-Methylendibenzolpropanol-dimethylether (3, CH_2 statt C=O): Eine Lösung von 9.52 g (29.1 mmol) des Benzophenons 3 in 60 ml wasserfreiem Ether wird unter N_2 zu einer Suspension von 1.22 g (32.1 mmol) LiAlH_4 in 60 ml Ether getropft. Nach 30 min wird eine Lösung von 4.28 g (32.1 mmol) Aluminiumchlorid in 40 ml Ether zugegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird durch Zugabe von 5 ml Wasser und hinterher von 25 ml verd. H_2SO_4 hydrolysiert. Die entstandenen Phasen werden getrennt, die wäßrige wird mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser neutral gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende blaßgelbe Öl wird mit Dichlormethan chromatographisch gereinigt. Ausb. 5.07 g (56%), $n_{\text{D}}^{23} = 1.5443$; $R_f = 0.38$ (CH_2Cl_2). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2990 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1620 (m), 1290 (m), 1205 (m), 1135 (s), 1040 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.9$ (m, 4H, CH_2), 2.65 (t, $^3J = 8$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.35 (s, 6H, CH_3), 3.4 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, OCH_2), 3.9 (s, 2H, Ar_2CH_2), 7.05 (s, 8H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.1$, 31.7 (beide CH_2), 41.0 (Ar_2CH_2), 58.3 (CH_3O), 71.8 (CH_2O), 128.4 und 128.7 (C_{ar}), 138.5 und 139.4 (beide C_{ar}). — MS (70 eV): m/z (%) = 312 (41) [M^+], 280 (57) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 248 (81) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3\text{OH}$].

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (312.45) Ber. C 80.73 H 9.03 Gef. C 80.54 H 8.90

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Dicarbonsäuredichloride 4 (COCl statt CO_2H): 40 mmol der Dicarbonsäuren **4a**^[14], **4b**^[15] oder **4c**^[16] werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 100 ml (1.37 mol) Thionylchlorid und 2 Tropfen DMF versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 3 h) wird das überschüssige Thionylchlorid, zuletzt unter verminderter Druck, vollständig abdestilliert. Man erhält nahezu quantitativ ein hellbraunes, in Chloroform gut lösliches Öl, welches ohne weitere Reinigung zur Reduktion eingesetzt wird.

4,4'-Methylendibenzolbutanoylchlorid (4a, COCl statt CO_2H): $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.0$ (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, CH_2), 2.65 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.9 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, CH_2CO), 7.05 (s, 8H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 376 (39) [M^+], 298 (49) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{COCl}$], 271 (38) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_3\text{COCl}$].

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_2$ Ber. 376.0997 Gef. 376.1023 (MS)

4,4'-Methylendibenzolpentanoylchlorid (4b, COCl statt CO_2H): $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.65$ (m, 8H, CH_2), 2.55 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.85 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, CH_2CO), 3.85 (s, 2H, Ar_2CH_2), 7.05 (s, 8H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 404 (41) [M^+], 326 (52) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCl}$], 285 (36) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_4\text{COCl}$], 209 (100) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_5\text{COCl}^+$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_2$ Ber. 404.1310 Gef. 404.1332 (MS)

4,4'-Methylendibenzolhexanoylchlorid (4c, COCl statt CO_2H): $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.6$ (m, 12H, CH_2), 2.55 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, ArCH_2), 2.85 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, CH_2CO), 3.85 (s, 2H, Ar_2CH_2), 7.05 (s, 8H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 432 (26) [M^+], 354 (36) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCl}$], 299 (48) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_5\text{COCl}$], 223 (100) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_5\text{COCl}^+$].

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_2$ Ber. 432.1623 Gef. 432.1646 (MS)

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Diole 5a–c: Zu einer schwach unter Rückfluß und Argon siedenden Suspension von 3.04 g (80 mmol) LiAlH_4 in 250 ml wasserfreiem THF wird eine Lösung des entsprechenden rohen Säurechlorids **4a–c** (COCl statt CO_2H) (dargestellt aus 40 mmol Dicarbonsäure) in 50 ml THF getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 4 h sieden und ca. 12 h röhren. Anschließend wird durch tropfenweise Zugabe von 10 ml Wasser hydrolysiert, noch 30 min zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Der Rückstand wird mit 150 ml THF ausgekocht, und die vereinigten Lösungen werden zur Trockene eingeengt. Zur Reinigung wird mit Dichlormethan/Methanol (30:1, v/v) chromatographiert. Man erhält einen farblosen Feststoff; **5a** fällt als blaßgelbes zähes Öl an, das erst nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank vollständig erstarrt.

4,4'-Methylendibenzolbutanol (5a): Ausb. 10.16 g (81%), Schmp. 51–52°C; $R_f = 0.22$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3490 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2980 (s), 1080 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.65$ (m, 10H, CH_2 und OH), 2.6 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.6 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, CH_2O), 3.85 (s, 2H, Ar_2CH_2), 7.05 (s, 8H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.7$, 32.3 (beide CH_2), 35.1 (ArCH_2), 41.0 (Ar_2CH_2), 61.5 (CH_2O), 128.4 und 128.6 (C_{ar}), 138.6 und 140.0 (beide C_{o}). — MS (70 eV): m/z (%) = 312.2096 (50) [M^+ , ber. 312.2089], 266 (18) [$\text{M}^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$], 239 (37) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$], 131 (100) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_7$].

4,4'-Methylendibenzolpentanol (5b): Ausb. 11.99 g (88%), Schmp. 41–43°C; $R_f = 0.25$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2980 (s), 2900 (s), 1075 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.5$ (m, 14H, CH_2 und OH), 2.55 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.55 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, CH_2O), 3.85 (s, 2H, Ar_2CH_2), 7.0 (s, 8H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.3$, 31.2, 32.4, 35.4 (alle CH_2), 41.0 (Ar_2CH_2), 62.6 (CH_2O), 128.3 und 128.7 (beide C_{ar}), 138.5 und 140.0 (beide C_{o}). — MS (70 eV): m/z (%) = 340.2408 (32) [M^+ , ber. 340.2402], 253 (100) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_5\text{OH}$].

4,4'-Methylendibenzolhexanol (5c): Ausb. 12.56 g (85%), Schmp. 65–66°C; $R_f = 0.27$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2980 (s), 2900 (s), 1080 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2$ –1.85 (m, 18H, CH_2 und OH), 2.55 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.55 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, CH_2O), 3.85 (s, 2H, Ar_2CH_2), 7.05 (s, 8H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 368.2739 (36) [M^+ , ber. 368.2715], 267 (100) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_6\text{OH}$], 249 (12).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Diiodide 6a–d: 20 mmol der entsprechenden Diole **5a–c** bzw. der Dimethoxyverbindung **3** (CH_2 statt C=O) mit 40 g (180 mmol) frisch über Hypophosphoriger Säure destillierter 57proz. HI versetzt und unter N_2 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 100 ml Eis/Wasser verdünnt, mit CHCl_3 extrahiert und die organische Phase mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 wird das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende braune Öl mit Dichlormethan/Cyclohexan (1:8, v/v) chromatographiert. Man erhält ein viskoses, farbloses Öl, das nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank erstarrt.

Bis[4-(3-iodpropyl)phenyl]methan (6a): Ausb. 5.45 g (54%), Schmp. 31–33°C; $R_f = 0.18$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2900 (w), 1185 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.1$ (quint., $^3J = 7$ Hz, 4H, CH_2), 2.6 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.15 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, CH_2I), 3.85 (s, 2H, Ar_2CH_2), 7.05 (s, 8H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 503.9820 (79) [M^+ , ber. 503.9809], 377 (8) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 349 (52) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{I}$].

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{I}_2$ (504.2) Ber. C 45.26 H 4.40 Gef. C 45.07 H 4.20

Bis[4-(4-iodbutyl)phenyl]methan (6b): Ausb. 7.20 g (68%), Schmp. <20°C; $R_f = 0.21$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2900

(m), 1235 (s), 1190 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.5 - 1.9$ (m, 8H, CH_2), 2.55 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.15 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, CH_2 I), 3.85 (s, 2H, Ar_2CH_2), 7.05 (s, 8H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.9$ (CH_2 I), 32.1, 32.8, 34.2 (alle CH_2), 41.0 (Ar_2CH_2), 128.3 und 128.8 (beide C_{ar} H), 138.7 und 139.3 (beide C_6). — MS (70 eV): m/z (%) = 532.0131 (46) [M^+ , ber. 532.0122], 349 (34) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{I}$].

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{I}_2$ (532.2) Ber. C 47.39 H 4.92 Gef. C 47.30 H 4.93

Bis[4-(5-iodpentyl)phenyl]methan (**6c**): Ausb. 8.08 g (72%), farbloses Öl; $R_f = 0.27$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2900 (m), 1220 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25 - 2.0$ (m, 12H, CH_2), 2.55 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.15 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, CH_2 I), 3.85 (s, 2H, Ar_2CH_2), 7.05 (s, 8H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 560.0444 (26) [M^+ , ber. 560.0435], 363 (14) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_5\text{I}$], 287 (55) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_5\text{I}$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{I}_2$ (560.3) Ber. C 49.30 H 5.40 Gef. C 49.65 H 5.15

Bis[4-(6-iodhexyl)phenyl]methan (**6d**): Ausb. 8.35 g (71%), Schmp. 22–24°C; $R_f = 0.31$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2900 (m), 1220 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2 - 1.9$ (m, 16H, CH_2), 2.55 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.15 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4H, CH_2 I), 3.90 (s, 2H, Ar_2CH_2), 7.05 (s, 8H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.2$ (CH_2 I), 28.0, 30.2, 31.1, 33.3, 35.2 (alle CH_2), 41.0 (Ar_2CH_2), 128.3 und 128.7 (beide C_{ar} H), 138.5 und 140.0 (beide C_6). — MS (70 eV): m/z (%) = 588.0794 (100) [M^+ , ber. 588.0748], 377 (74) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_6\text{I}$], 301 (62) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_6\text{I}$].

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{I}_2$ (588.3) Ber. C 51.04 H 5.82 Gef. C 50.91 H 5.87

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der N-sulfonierte Cyclophane **8a–d**:* Zu einer heftig gerührten Suspension von 6.5 g (20 mmol) Caesiumcarbonat in 750 ml DMF wird unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 5.0 mmol des entsprechenden Diiodids **6a–d** und 2.76 g (5.0 mmol) 3,3'-Bis[(4-methoxyphenylsulfonyl)-amino]azobenzol (7) in 250 ml DMF mit einem Feindosiertropftrichter innerhalb von 12 h bei 50°C kontinuierlich getropft. Anschließend lässt man noch 12 h bei 60°C nachröhren und engt dann unter vermindertem Druck zur Trockene ein, zuletzt auf dem siedenden Wasserbad. Der Rückstand wird in Wasser und Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen und nach Trocknen mit MgSO_4 eingeeengt. Das Rohprodukt wird chromatographisch mit Dichlormethan als Eluens gereinigt. Man erhält einen orangen Schaum, der nach dem Erstarren zu Pulver zerrieben wird.

*4,19-Bis(4-methoxyphenylsulfonyl)-4,11,12,19-tetraaza[4.2.4.1]-
(1,3)(1,3)(1,4)(1,4)cyclophan-11-en* (**8a**): Ausb. 2.10 g (52%), Schmp. 111–112°C; $R_f = 0.24$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1610 (m), 1505 (m), 1355 (m), 1265 (m), 1175 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.78$ (quint., $^3J = 7.2$ Hz, 4H, CH_2), 2.62 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.45 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 4H, CH_2N), 3.73 (s, 2H, Ar_2CH_2), 3.87 (s, 6H, OCH_3), 6.72 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H), 6.82 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H), 6.94 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H), 7.23–7.33 (m, 4H), 7.48 (t, $^3J = 8.4$ Hz, 2H), 7.59 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4H), 7.8 (dt, $^3J = 7.7$, $^4J = 1.2$ Hz, 2H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 800 (26) [M^+], 736 (4) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2$], 629 (100) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$].

$\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (801.0) Ber. C 67.48 H 5.54 N 6.99
Gef. C 67.01 H 5.44 N 6.58

*5,20-Bis(4-methoxyphenylsulfonyl)-5,12,13,20-tetraaza[5.2.5.1]-
(1,3)(1,3)(1,4)(1,4)cyclophan-12-en* (**8b**): Ausb. 1.79 g (43%), Schmp. 220–222°C; $R_f = 0.26$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1610 (m), 1505 (m), 1355 (m), 1265 (m), 1175 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25 - 1.85$ (m, 8H, CH_2), 2.52 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.45 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 4H, CH_2N), 3.88 (s, 6H, OCH_3),

3.75 (s, 2H, Ar_2CH_2), 6.92 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H), 6.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H), 7.02 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 4H), 7.22–7.30 (m, 2H), 7.35 (t, $^4J = 1.8$ Hz, 2H), 7.46 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 7.58 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H), 7.78 (dt, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.2$ Hz, 2H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 828 (13) [M^+], 657 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$].

$\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (829.1) Ber. C 68.09 H 5.84 N 6.76
Gef. C 67.97 H 5.88 N 6.80

*6,21-Bis(4-methoxyphenylsulfonyl)-6,13,14,21-tetraaza[6.2.6.1]-
(1,3)(1,3)(1,4)(1,4)cyclophan-13-en* (**8c**): Ausb. 1.84 g (43%), Schmp. 90–91°C; $R_f = 0.30$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (w), 1610 (m), 1505 (w), 1355 (m), 1265 (m), 1180 (s), 1110 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.15 - 1.53$ (m, 12H, CH_2), 2.48 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.47 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 4H, CH_2N), 3.78 (s, 2H, Ar_2CH_2), 3.87 (s, 6H, OCH_3), 6.90 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H), 6.94 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H), 7.00 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H), 7.20–7.29 (m, 2H), 7.35 (t, $^4J = 1.8$ Hz, 2H), 7.45 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 7.57 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H), 7.78 (dt, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.2$ Hz, 2H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 856 (27) [M^+], 792 (10) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2$], 685 (100) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$].

$\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (857.1) Ber. C 68.67 H 6.11 N 6.54
Gef. C 68.57 H 6.53 N 6.46

*7,22-Bis(4-methoxyphenylsulfonyl)-7,14,15,22-tetraaza[7.2.7.1]-
(1,3)(1,3)(1,4)(1,4)cyclophan-14-en* (**8d**): Ausb. 2.07 g (47%), Schmp. 85–86°C; $R_f = 0.34$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1605 (m), 1505 (w), 1355 (m), 1265 (m), 1175 (s), 1110 (w). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12 - 1.55$ (m, 16H, CH_2), 2.46 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.47 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, CH_2N), 3.78 (s, 2H, Ar_2CH_2), 3.86 (s, 6H, OCH_3), 6.90 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H), 6.94 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H), 7.02 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H), 7.21–7.29 (m, 2H), 7.35 (t, $^4J = 1.8$ Hz, 2H), 7.45 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H), 7.58 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 4H), 7.78 (dt, $^3J = 8.0$, $^4J = 1.2$ Hz, 2H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 884 (43) [M^+], 820 (19) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2$], 713 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$].

$\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (885.2) Ber. C 69.20 H 6.38 N 6.33
Gef. C 69.37 H 6.56 N 6.42

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der monocyclischen Diamine **9b–e**:* 100 mg (0.1–0.12 mmol) der *N*-sulfonierten Cyclophane **8a–d** werden in 10 ml Methansulfonsäure unter N_2 gelöst. Die Lösung wird 1 h bei 40°C gerührt. Nach Versetzen mit 100 ml Eiswasser wird mit 4 N NaOH alkalisch gestellt. Man extrahiert mit Dichlormethan, wäscht mit Wasser und engt nach Trocknen mit MgSO_4 zur Trockene ein. Der Rückstand wird chromatographisch mit Dichlormethan gereinigt und aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält dünne orangefarbene Nadeln.

4,11,12,19-Tetraaza[4.2.4.1](1,3)(1,3)(1,4)(1,4)cyclophan-11-en (**9b**): Ausb. 45 mg (78%), Schmp. 190–192°C; $R_f = 0.28$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3490 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2970 (w), 1615 (m), 550 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.02$ (m, 4H, CH_2), 2.78 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.04 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 4H, CH_2N), 3.60 (breit, 2H, NH), 3.91 (s, 2H, Ar_2CH_2), 6.65–6.74 (m, 2H), 6.89 (t, $^4J = 1.1$ Hz, 2H), 7.16 (s, 8H), 7.19–7.26 (m, 4H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 460.2634 (100, ber. 460.2627) [M^+], 431 (8), 225 (16).

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_4$ (460.6) Ber. C 80.83 H 7.00 N 12.16
Gef. C 80.60 H 7.19 N 12.12

5,12,13,20-Tetraaza[5.2.5.1](1,3)(1,3)(1,4)(1,4)cyclophan-12-en (**9c**): Ausb. 44 mg (75%), Schmp. 182–183°C; $R_f = 0.30$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3460 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2980 (m), 1615 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.4 - 1.85$ (m, 8H, CH_2), 2.65 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H, ArCH_2), 3.15 (t, $^3J = 6$ Hz, 4H, CH_2N), 3.7 (b, 2H, NH), 3.85 (s, 2H, Ar_2CH_2), 6.60–6.80 (m, 2H), 6.90–7.00 (m, 2H), 7.05 (s, 8H),

7.15–7.35 (m, 4H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 488.2937 (100, ber. 488.2940) [M^+], 460 (6), 237 (10), 209 (28).

$C_{33}H_{36}N_4$ (488.7) Ber. C 81.11 H 7.43 N 11.47
Gef. C 80.99 H 7.71 N 11.24

6,13,14,21-Tetraaza[6.2.6.1](1,3)(1,3)(1,4)cyclophan-13-en (9d): Ausb. 43 mg (71%), Schmp. 169–170°C; R_f = 0.51. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3460 cm⁻¹ (m), 2980 (m), 1620 (s), 1525 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.25–1.85 (m, 12H, CH₂), 2.55 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArCH₂), 3.15 (t, ³J = 7 Hz, 4H, CH₂N), 3.7 (b, 2H, NH), 3.85 (s, 2H, Ar₂CH₂), 6.60–6.80 (m, 2H), 6.95–7.05 (m, 10H), 7.15–7.35 (m, 4H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 516.3251 (100, ber. 516.3253) [M^+], 488 (5), 197 (12), 106 (16).

$C_{35}H_{40}N_4$ (516.7) Ber. C 81.35 H 7.80 N 10.84
Gef. C 81.35 H 7.83 N 10.77

7,14,15,22-Tetraaza[7.2.7.1](1,3)(1,3)(1,4)cyclophan-14-en (9e): Ausb. 43 mg (70%), Schmp. 108°C; R_f = 0.57. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3460 cm⁻¹ (s), 2980 (m), 1625 (s), 1525 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.2–1.8 (m, 16H, CH₂), 2.55 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArCH₂), 3.15 (t, ³J = 7 Hz, 4H, CH₂N), 3.7 (b, 2H, NH), 3.85 (s, 2H, Ar₂CH₂), 6.55–6.80 (m, 2H), 6.95–7.05 (m, 10H), 7.15–7.35 (m, 4H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 544 (100) [M^+], 239 (11), 208 (8), 121 (13).

$C_{37}H_{44}N_4$ (544.8) Ber. C 81.58 H 8.14 N 10.28
Gef. C 81.30 H 8.50 N 10.18

1,2,9,25-Tetraaza[2.2.1.2](1,3)(1,4)(1,4)cyclophan-1-en (9a): Zu einer unter N₂ gerührten Suspension von 13.0 g (40 mmol) Caesiumcarbonat in 500 ml DMF tropft man bei 40°C synchron innerhalb von 12 h Lösungen von 3.54 g (10 mmol) **10** und 2.12 g (10 mmol) **11** jeweils in 250 ml DMF. Man lässt noch 12 h nachröhren und engt dann zur Trockene ein. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO₄ wird eingeeignet und mit Dichlormethan chromatographiert. Ausb. 1.10 g (27%), Schmp. 282°C; R_f = 0.41. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3480 cm⁻¹ (s), 1615 (s), 1515 (m). — ¹H-NMR (60 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.8 (s, 2H, Ar₂CH₂), 4.3 (s, 4H, CH₂N), 4.45 (b, 2H, NH), 5.95 (t, ⁴J = 2.1 Hz, 2H), 6.6–6.95 (m, 4H), 7.15 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H), 7.20 (s, 8H) (alle ArH). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃/[D₆]DMSO): δ = 41.7 (Ar₂CH₂), 48.1 (CH₂N), 105.1, 109.8, 117.2, 126.2, 127.1, 127.7, 136.8, 140.9, 149.6 (alle C_{ar}), 154.1 (C_{ar}N₂). — MS (70 eV): m/z (%) = 404 (60) [M^+], 375 (10), 272 (10), 193 (100).

$C_{27}H_{24}N_4$ (404.5) Ber. C 80.17 H 5.98 N 13.85
Gef. C 80.04 H 6.19 N 13.45

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der chloracetylierten Cyclophane **9a–e (NCOCH₂Cl statt NH):** 0.2 mmol (80–110 mg) des entsprechenden cyclischen Diamins **9a–e** werden in 5 ml DMF gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer Lösung von 54 mg (0.48 mmol) Chloracetylchlorid in 2 ml DMF und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 40 mg (0.40 mmol) Triethylamin in 2 ml DMF versetzt. Es wird 30 min bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und nach Trocknen mit MgSO₄ und Einengen mit Dichlormethan/Methanol chromatographiert.

9,25-Bis(chloracetyl)-1,2,9,25-tetraaza[2.2.1.2](1,3)(1,4)(1,3)cyclophan-1-en (9a, NCOCH₂Cl statt NH): Ausb. 91 mg (82%), Zers. ab. 247°C; R_f = 0.53 (CH₂Cl₂/CH₃OH 30:1, v/v). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹ (w), 1690 (s). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 3.8 (s, 6H, Ar₂CH₂ und CH₂Cl), 4.85 (b, 2H, CH₂N), 6.7 (t, ⁴J = 2 Hz, 2H), 6.9–7.7 (m, 12H), 7.85 (dt, ³J = 7, ⁴J =

2 Hz, 2H) (alle ArH). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): δ = 42.0 (CH₂N), 42.3 (Ar₂CH₂), 52.9 (CH₂Cl), 123.5, 124.0, 128.7, 129.7, 129.9, 130.8, 134.2, 141.2, 141.8 (alle C_{ar}), 152.4 (C_{ar}N₂), 165.9 (C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 556.1438 (40, ber. 556.1433) [M^+], 521 (100) [$M^+ - Cl^-$], 479 (10) [$M^+ - COCH_2Cl^-$], 337 (40), 193 (80).

4,19-Bis(chloracetyl)-4,11,12,19-tetraaza[4.2.4.1](1,3)(1,3)-(1,4)cyclophan-11-en (9b, NCOCH₂Cl statt NH): Ausb. 105 mg (86%), Schmp. 101°C; R_f = 0.40 (CH₂Cl₂/CH₃OH 60:1, v/v). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹ (m), 1690 (s). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.75 (m, 4H, CH₂), 2.55 (t, ³J = 7 Hz, 4H, ArCH₂), 3.7 (t, ³J = 8 Hz, 4H, CH₂N), 3.8 (s, 6H, Ar₂CH₂ und CH₂Cl), 6.9 (s, 8H), 6.95–7.7 (m, 6H), 7.9 (dt, ³J = 7, ⁴J = 1.5 Hz, 2H) (alle ArH). — MS (40 eV): m/z (%) = 612.2058 (36, ber. 612.2059) [M^+], 576 (8) [$M^+ - HCl^-$], 550 (44), 131 (100) [CH=C₆H₄(CH₂)₃]⁺.

5,20-Bis(chloracetyl)-5,12,13,20-tetraaza[5.2.5.1](1,3)(1,3)-(1,4)cyclophan-12-en (9c, NCOCH₂Cl statt NH): Ausb. 106 mg (83%), Schmp. 73–74°C; R_f = 0.46 (CH₂Cl₂/CH₃OH 30:1, v/v). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹ (m), 1690 (s), 1605 (w). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.55 (m, 8H, CH₂), 2.5 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArCH₂), 3.7 (t, ³J = 7 Hz, 4H, CH₂N), 3.8 (s, 6H, Ar₂CH₂ und CH₂Cl), 6.95 (s, 8H), 7.05–7.75 (m, 6H), 7.9 (dt, ³J = 7, ⁴J = 1.5 Hz, 2H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 640.2381 (100, ber. 640.2362) [M^+], 604 (47) [$M^+ - HCl^-$], 145 (94), 117 (79).

6,21-Bis(chloracetyl)-6,13,14,21-tetraaza[6.2.6.1](1,3)(1,3)-(1,4)cyclophan-13-en (9d, NCOCH₂Cl statt NH): Ausb. 120 mg (90%), Schmp. 77–79°C; R_f = 0.46 (CH₂Cl₂/CH₃OH 30:1, v/v). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹ (m), 2900 (w), 1685 (s), 1605 (w). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (m, 12H, CH₂), 2.5 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArCH₂), 3.7 (t, ³J = 7 Hz, 4H, CH₂N), 3.8 (s, 6H, Ar₂CH₂ und CH₂Cl), 6.95 (s, 8H), 7.05–7.75 (m, 6H), 7.9 (dt, ³J = 7, ⁴J = 1.5 Hz, 2H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 668.2689 (100, ber. 668.2675) [M^+], 632 (97) [$M^+ - HCl^-$], 596 (82) [$M^+ - 2 HCl^-$].

7,22-Bis(chloracetyl)-7,14,15,22-tetraaza[7.2.7.1](1,3)(1,3)-(1,4)cyclophan-14-en (9e, NCOCH₂Cl statt NH): Ausb. 118 mg (85%), Schmp. 150–151°C; R_f = 0.48 (CH₂Cl₂/CH₃OH 30:1, v/v). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹ (m), 2900 (w), 1690 (s), 1605 (w). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (m, 16H, CH₂), 2.55 (t, ³J = 6.5 Hz, 4H, ArCH₂), 3.75 (t, ³J = 7 Hz, 4H, CH₂N), 3.8 (s, 6H, Ar₂CH₂ und CH₂Cl), 7.0 (s, 8H), 7.05–7.7 (m, 6H), 7.9 (dt, ³J = 7, ⁴J = 1.5 Hz, 2H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 696.3010 (100, ber. 696.2988) [M^+], 660 (82) [$M^+ - HCl^-$], 624 (48) [$M^+ - 2 HCl^-$].

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Diammoniumchloride 12a–e: 100 mg (0.14–0.18 mmol) des entsprechenden cyclischen Chloracetamids **9a–e** (NCOCH₂Cl statt NH) werden mit 15 ml einer 33proz. Lösung von Trimethylamin in Ethanol versetzt und im geschlossenen Glaskolben 7 d bei 40°C gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen im Feinvakuum bei 60°C verbleibt ein gelboranger hygroskopischer Feststoff, der ohne weitere Reinigung eingesetzt werden kann. Die Ausb. ist nahezu quantitativ.

Zur Darstellung der Perchlorate zu analytischen Zwecken wird das Ammoniumchlorid in 5 ml Wasser gelöst und die Lösung tropfenweise bei Raumtemp. mit einer halbgesättigten Natriumperchloratlösung bis zur vollständigen Fällung versetzt. Es fällt sofort ein gelboranger Niederschlag aus, von dem abzentrifugiert wird. Nach Waschen mit wenig kaltem Wasser wird aus Wasser umkristallisiert. Alle Perchlorate zeigen dieselben IR-Spektren wie die Chloride, zusätzlich jedoch eine starke Bande bei 1110 cm⁻¹ (vCl—O). Sie enthalten trotz mehrtägigen Trocknens i. Vak. hartnäckig Lö-

sungsmittelreste in unstöchiometrischen Mengen, was durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit getrocknetem CDCl_3 bestätigt wird.

9,25-Bis[(trimethylammonio)acetyl]-1,2,9,25-tetraaza[2.2.1.2]- $(1,3)(1,4)(1,4)(1,3)$ cyclophan-1-en-dichlorid (12a): Zers. ab 250 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$ (w), 1680 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.25$ (s, 18H, CH_3), 3.8 (s, 2H, Ar_2CH_2), 4.0 (s, 4H, CH_2Cl), 4.7 (ArCH₂ und HDO), 6.6 (m, 2H), 6.85 (d, $^3J = 8 \text{ Hz}$, 4H), 7.15 (d, $^3J = 8 \text{ Hz}$, 4H), 7.75 (m, 6H) (alle ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 42.6$ (Ar_2CH_2), 53.0 (ArCH_2N), 54.4 (CH_3), 63.9 (CH_2N), 124.1, 125.5, 129.1, 130.2, 131.2, 131.8, 133.9, 139.1, 142.4 (alle C_{ar}), 152.8 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{N}_2$), 163.1 (C=O). — MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): $m/z = 639.3$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 589.3 [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{Cl}$].

Perchlorat: Schmp. > 300 °C; $R_f = 0.27$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 10:1, v/v).

$\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_{10}$ (803.7) Ber. C 55.30 H 5.52 N 10.46
Gef. C 55.67 H 5.52 N 10.32

4,19-Bis[(trimethylammonio)acetyl]-4,11,12,19-tetraaza[4.2.4.1]- $(1,3)(1,3)(1,4)(1,4)$ cyclophan-11-en-dichlorid (12b): Schmp. 188–190 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1680 (s), 1490 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.72$ (m, 4H, CH_2), 2.54 (t, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H, ArCH_2), 3.3 (s, CH_3 und CHD_2OD), 3.69 (t, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 4H, CH_2N), 3.72 (s, 2H, Ar_2CH_2), 4.18 (s, 4H, COCH_2), 6.9 (d, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 4H), 6.99 (d, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 4H), 7.58 (m, 2H), 7.7–7.88 (m, 4H), 8.05 (m, 2H) (alle ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$): $\delta = 31.2$ (CH_2), 33.1 (ArCH_2), 42.1 (Ar_2CH_2), 49.3 (CH_2N), 54.4 (CH_3), 64.0 (CH_2CO), 124.5, 128.9, 129.2, 131.2, 131.8, 139.4, 139.9, 140.6 (alle C_{ar}), 153.5 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{N}_2$), 163.0 (C=O). — MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): $m/z = 695.4$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 645.4 [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{Cl}$].

Perchlorat: Schmp. 197–198 °C; $R_f = 0.30$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 10:1, v/v).

$\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_{10}$ (859.8) Ber. C 57.27 H 6.10 N 9.77
Gef. C 56.75 H 6.25 N 9.31

5,20-Bis[(trimethylammonio)acetyl]-5,12,13,20-tetraaza[5.2.5.1]- $(1,3)(1,3)(1,4)(1,4)$ cyclophan-12-en-dichlorid (12c): Schmp. 183–185 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1680 (s), 1490 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.45$ –1.85 (m, 8H, CH_2), 2.52 (t, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 4H, ArCH_2), 3.28 (s, CH_3 und CHD_2OD), 3.74 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2N), 3.82 (s, 2H, Ar_2CH_2), 4.18 (s, 4H, CH_2CO), 6.9 (s, 8H), 7.55 (dm, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.72 (t, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.93–8.07 (m, 4H) (alle ArH). — MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): $m/z = 723.4$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 673.4 [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{Cl}$].

Perchlorat: Schmp. 217 °C (Zers.); $R_f = 0.25$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 10:1, v/v).

$\text{C}_{43}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (887.9) Ber. C 57.01 H 6.45 N 9.28
Gef. C 57.49 H 6.51 N 9.10

6,21-Bis[(trimethylammonio)acetyl]-6,13,14,21-tetraaza[6.2.6.1]- $(1,3)(1,3)(1,4)(1,4)$ cyclophan-13-en-dichlorid (12d): Schmp. 174–176 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2970 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1680 (s), 1490 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.25$ –1.7 (m, 12H, CH_2), 2.55 (t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 4H, ArCH_2), 3.3 (s, CH_3 und CHD_2OD), 3.75 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2N), 3.84 (s, 2H, Ar_2CH_2), 4.2 (s, 4H, CH_2CO), 6.92 (s, 8H), 7.57 (dm, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H), 7.74 (t, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H), 7.94–8.07 (m, 4H) (alle ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CD_3OD): $\delta = 26.6$, 28.2, 32.1, 36.0 (alle C_{ar}), 42.1 (Ar_2CH_2), 50.4 (CH_2N), 54.5 (CH_3), 64.7 (CH_2CO), 123.9, 125.1, 129.4, 129.5, 132.4, 132.7, 140.4, 140.9, 141.5 (alle C_{ar}), 154.7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{N}_2$), 163.9 (C=O).

— MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): $m/z = 751.6$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 701.6 [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{Cl}$].

$\text{C}_{45}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (823.9) Ber. C 65.60 H 7.83 N 10.20
Gef. C 65.64 H 7.98 N 10.19

Perchlorat: Schmp. 176 °C; $R_f = 0.31$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 10:1, v/v).

7,22-Bis[(trimethylammonio)acetyl]-7,14,15,22-tetraaza[7.2.7.1]- $(1,3)(1,3)(1,4)(1,4)$ cyclophan-14-en-dichlorid (12e): Schmp. 227–229 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1680 (s), 1490 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.14$ –1.62 (m, 16H, CH_2), 2.52 (t, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 4H, ArCH_2), 3.27 (s, CH_3 und CHD_2OD), 3.74 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2N), 3.82 (s, 2H, Ar_2CH_2), 4.18 (s, 4H, CH_2CO), 6.9 (s, 8H), 7.55 (dm, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.72 (t, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.93–8.07 (m, 4H) (alle ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CD_3OD): $\delta = 27.2$, 27.9, 28.9, 31.6 (alle C_{al}), 36.0 (ArCH_2), 42.0 (Ar_2CH_2), 50.6 (NCH_2), 54.6 (NCH_3), 64.8 (CH_2CO), 124.1, 125.0, 129.5, 129.7, 132.3, 132.5, 140.2, 2 141.1, 141.7 (alle C_{ar}), 154.8 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{N}_2$), 164.1 (C=O). — MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): $m/z = 779.4$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 729.4 [$\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CH}_3\text{Cl}$].

Perchlorat: Schmp. 167 °C, $R_f = 0.33$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 10:1, v/v).

$\text{C}_{47}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (962.0) Ber. C 58.68 H 6.92 N 8.74
Gef. C 58.24 H 6.90 N 8.49

3,3'-Bis[(4-methoxyphenylsulfonyl)octylamino]azobenzol (7, n-C₈H₁₇NR statt HNR): Eine Lösung von 1.93 g (3.5 mmol) 7 in 25 ml DMF wird mit 0.1 g Natriumiodid, 2.9 g (21 mmol) Kaliumcarbonat und 1.35 g (7.0 mmol) 1-Bromooctan versetzt und 20 h bei 50 °C gerührt. Nach Eingehen zur Trockne i. Vak. wird der Rückstand mit Chloroform extrahiert, die Lösung mit verd. HCl und Wasser gewaschen und nach Trocknen mit MgSO_4 chromatographisch mit Dichlormethan/Methanol (30:1) gereinigt. Ausb. 2.11 g (78%), Schmp. 101 °C; $R_f = 0.83$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 30:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2970 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1350 (s), 1175 (s), 700 (m), 570 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7$ –1.05 (m, 6H, CH_3), 1.15–1.60 (m, 24H, CH_2), 3.55 (t, b, $^3J = 6 \text{ Hz}$, 4H, NCH_2), 3.8 (s, 6H, OCH_3), 6.75–7.9 (m, 16H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 776 (7) [M^+], 712 (56) [$\text{M}^+ - \text{SO}_2$], 171 (74), 156 (100).

$\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (777.1) Ber. C 64.92 H 7.26 N 7.21
Gef. C 64.80 H 7.40 N 7.50

3,3'-Bis(octylamino)azobenzol (7, R = n-C₈H₁₇): 2.0 g (2.57 mmol) 35 werden mit 25 ml Methansulfonsäure analog der Synthese der cyclischen Diamine 9b–e umgesetzt. Man chromatographiert mit Ether/Petrolether 40–60 °C (1:3, v/v). Ausb. 880 mg (78%), Schmp. 58–59 °C; $R_f = 0.68$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ (m), 3000 (m), 2970 (s), 2900 (s), 1620 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7$ –1.05 (m, 6H, C_{al}H), 1.15–1.85 (m, 24H, CH_2), 3.15 (t, breit, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 4H), 3.65 (b, 2H, NH), 6.5–6.85 (m, 4H, ArH), 7.05–7.3 (m, 4H, ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 436 (100) [M^+], 337 (72) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_{15}$], 309 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_{17}\text{N}$].

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_4$ (436.7) Ber. C 77.01 H 10.16 N 12.83
Gef. C 76.89 H 10.31 N 12.52

3,3'-Bis(chloracetyl)aminoazobenzol (7, R = COCH₂Cl): 880 mg (2.02 mmol) 3,3'-Bis(octylamino)azobenzol (vorstehend) werden mit 0.55 g (4.83 mmol) Chloracetylchlorid und 0.41 g (4.05 mmol) Triethylamin wie bei der Synthese der analogen Bis(chloracetyl)cyclophane 9a–e (NCOCH₂Cl statt NH) beschrieben, in 15 ml DMF umgesetzt. Ausb. 1.12 g (94%), Schmp. 87–88 °C; $R_f = 0.70$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 30:1, v/v). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7$ –1.0 (m, 6H, C_{al}H), 1.1–1.7 (m, 24H, CH_2), 3.7 (t, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 4H, CH_2N), 3.85 (s, 4H, CH_2Cl), 7.3 (dt, $^3J = 7$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.55 (t, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 2H), 7.7 (m, 2H), 7.95 (dt, $^3J = 7$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H) (alle ArH). — MS (70 eV): m/z (%) = 588.2979

(100, ber. 588.2988) [M⁺], 552 (25) [M⁺ – HCl], 539 (12), 413 (24).

3,3'-Bis(octyl(trimethylammonioacetyl)amino)azobenzol (12f): Die Umsetzung von 7 (R = COCH₂Cl) erfolgt analog der Darstellung von **12a–e**. Schmp. 159–161°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹ (s), 2900 (m), 1680 (s), 1490 (m). – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (tm, ³J = 7 Hz, 6H, CH₃), 1.12–1.33 (m, 20H, CH₂), 1.52 (m, 4H, CH₂), 3.46 (s, 18H, NCH₃), 3.6–3.8 (b, 8H, CH₂N), 4.5 (s, 4H, CH₂CO), 7.40 (dm, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.62 (t, ³J = 8.2 Hz, 2H), 7.98 (m, 4H) (alle ArH). – ¹³C-NMR (50.32 MHz, CD₃OD): δ = 14.5 (CH₂CH₃), 23.6, 27.7, 28.3, 30.2, 32.9 (alle CH₂), 50.6 (CH₂N), 54.5 (NCH₃), 64.7 (CH₂CO), 124.0, 124.8, 132.4, 132.7, 141.6 (alle C_{ar}), 154.8 (C_{ar}N₂), 164.1 (C=O). – MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): *m/z* = 671.5 [M⁺ – Cl], 621.5 [M⁺ – Cl – CH₃Cl].

C₃₈H₆₄Cl₂N₆O₂ · 2 H₂O (743.9) Ber. C 61.35 H 9.21 N 11.30
Gef. C 61.15 H 9.14 N 10.90

Perchlorat: Schmp. 220°C, *R*_f = 0.44 (CH₂Cl₂/CH₃OH 10:1, v/v).

3-Nitro-3'-(*p*-tosylamino)azobenzol (20): 39.35 g (150 mmol) *N*-*p*-Tosyl-1,3-phenylenediamin^[16] (**19**) werden unter N₂ und unter leichtem Erwärmen in 330 ml Eisessig gelöst. Innerhalb von 3 min gibt man 22.82 g (150 mmol) festes 1-Nitro-3-nitrosobenzol^[17] (**18**) hinzu und lässt 2 h bei 70°C auf dem Wasserbad röhren. Anschließend lässt man sehr langsam (ca. 12 h) auf Raumtemp. abkühlen, filtriert und wäscht den hellbraunen Rückstand mehrmals mit Eisessig, zuletzt mit Petrolether. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung zur Synthese eingesetzt werden. Zu analytischen Zwecken wird mit CH₂Cl₂/Aceton (40:1, v/v) chromatographiert. Ausb. 31.7 g (53%), Schmp. 191–192°C; *R*_f = 0.52. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3305 cm⁻¹ (m), 1610 (m), 1545 (m), 1415 (m), 1335 (m), 1180 (s). – ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.35 (s, 3H, CH₃), 7.2–8.1 (m, 9H, ArH), 8.2–8.6 (m, 3H, ArH), 10.65 (s, 1H, NH). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₆]DMSO): δ = 20.89 (TosCH₃), 113.20, 115.75, 118.95, 123.09, 125.40, 126.79, 129.58, 129.74, 130.20, 130.83, 136.52, 139.19, 143.46, 148.42 (alle C_{ar}), 151.81, 152.01 (beide C_{ar}N₂). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 396 (44) [M⁺], 246 (100) [M⁺ – C₆H₄N₃O₂], 155 (38) [C₇H₇O₂S⁺].

C₁₉H₁₆N₄O₄S (396.4) Ber. C 57.57 H 4.07 N 14.13
Gef. C 57.24 H 4.08 N 13.88

Trinitro-Derivat 22: Eine Suspension von 2.15 g (4.0 mmol) 1,1,1-Tris[4-(brommethyl)phenyl]ethan (**21**)^[18], 4.76 g (12 mmol) **20** und 7.8 g (24 mmol) Caesiumcarbonat in 50 ml DMF wird 1 d bei 80°C gerührt. Anschließend gießt man in 500 ml Eiswasser und säuert mit HCl an. Der Rückstand wird nach Filtrieren mit verd. HCl und Methanol gewaschen und mit Dichlormethan chromatographiert. Ausb. 3.40 g (57%), Schmp. 105°C; *R*_f = 0.51. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1610 cm⁻¹ (w), 1540 (s), 1360 (s), 1185 (s), 1110 (m). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.95 (s, 3H, C_{ar}CH₃), 2.40 (s, 9H, ArCH₃), 4.7 (s, 6H, CH₂), 6.6–8.0 (m, 39H), 8.15–8.45 (m, 6H), 8.6 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 3H) (alle ArH). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 21.53 (TosCH₃), 30.01 (CCH₃), 51.63 (CCH₃), 54.04 (ArCH₂), 117.01, 122.35, 123.38, 125.15, 127.63, 127.78, 128.53, 129.15, 129.41, 129.63, 130.06, 132.30, 133.32, 135.18, 140.27, 143.83, 148.08 (alle C_{ar}), 152.30, 152.55 (beide C_{ar}N₂). – MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): *m/z* = 1483 [MH⁺], 1327.9 [M⁺ – Tos].

C₈₀H₆₆N₂O₁₂S₃ · H₂O (1501.7) Ber. C 63.99 H 4.56 N 11.19
Gef. C 63.70 H 4.40 N 11.42

Triamino-Derivat 23: Unter Argon wird eine Lösung von 4.2 g (17.5 mmol) Na₂S · 9 H₂O in 30 ml Methanol zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung gibt man rasch eine ebenfalls nahezu siedende Lösung von 1.73 g (1.17 mmol) der Trinitroverbindung **22** in 20 ml

Tetrahydrofuran und lässt weitere 15 min sieden. Dann kühlt man auf Raumtemp. ab und neutralisiert mit verd. HCl. Anschließend engt man zur Trockene ein und nimmt den Rückstand in Wasser und Dichlormethan auf. Die wässrige Phase wird nochmals mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit NaCl-Lösung gewaschen und nach Trocknen mit MgSO₄ zur Trockene eingeengt. Der rotbraune Feststoff wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.85 (s, 3H, C_{ar}CH₃), 2.35 (s, 9H, C_{ar}CH₃), 3.7 (b, 6H, NH₂), 4.6 (s, 6H, CH₂), 6.45–7.75 (m, 48H, ArH).

Tris(tosylamino)-Derivat 24: Eine Lösung des Rohprodukts **23** (1.17 mmol) in 10 ml Pyridin wird mit 0.67 g (3.51 mmol) 4-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Man lässt 2 h bei 70°C röhren und gießt nach Abkühlen in 120 ml verd. HCl. Es wird filtriert und der gelbbraune Rückstand mit HCl und Wasser gewaschen und über H₂SO₄ getrocknet. Man reinigt chromatographisch mit Dichlormethan/Methanol (60:1, v/v). Ausb. 1.05 g (48%, bezogen auf **22**), Schmp. 125–126°C; *R*_f = 0.33. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3520 cm⁻¹ (s, br), 3010 (m), 1605 (m), 1345 (m), 1180 (s), 1105 (s), 550 (s). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.90 (s, 3H, C_{ar}CH₃), 2.28 (s, 9H, TosCH₃), 2.38 (s, 9H, TosCH₃), 4.65 (s, 6H, CH₂), 6.5–8.1 (m, 75H, ArH und NH). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 21.50, 21.60 (2TosCH₃), 29.93 (CCH₃), 51.59 (CCH₃), 54.14 (CH₂), 115.09, 119.74, 122.21, 123.38, 123.46, 127.25, 127.73, 127.96, 128.52, 129.30, 129.52, 129.75, 129.88, 131.49, 133.22, 135.14, 135.92, 137.90, 139.92, 143.95, 144.03, 148.10 (alle C_{ar}), 152.61, 152.92 (beide C_{ar}N₂). – MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): *m/z* = 1855 [MH⁺], 1336.6 [M⁺ – C₂₆H₂₃N₄O₄S₂].

C₁₀₁H₉₀N₁₂O₁₂S₆ (1856.3) Ber. C 65.35 H 4.89 N 9.05
Gef. C 64.75 H 4.93 N 9.17

1,26-Dimethyl-7,20,32,45,56,69-hexatosyl-7,13,14,20,32,38,39,45,56,62,63,69-dodecaazatetradeacyclo[24.24.2^{2.5}.2^{22.25}.2^{27.30}.2^{47.50}.2^{51.54}.2^{71.74}.f^{8.12}.f^{15.19}.f^{33.37}.f^{40.44}.f^{57.61}.f^{64.68}]dononaconta-2,4,8,10,12(77),13,15,17,19(78),22,24,27,29,33,35,37(83),38,40,42,44(84),47,49,51,53,57,59,61(89),62,64,66,68(90),71,73,75,79,81,85,87,91-nonatricacontaen (31): 1.0 g (3.1 mmol) Caesiumcarbonat werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 150 ml DMF bei 60°C suspendiert. Dazu tropft man innerhalb von 8 h eine Lösung von 800 mg (0.43 mmol) **24** und 230 mg (0.43 mmol) **21** in 150 ml DMF. Man lässt ca. 12 h nachröhren, engt zur Trockene ein und extrahiert den Rückstand mit Dichlormethan. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen und nach Trocknen mit MgSO₄ zur Trockene eingeengt. Man chromatographiert mit Dichlormethan/Methanol (60:1, v/v). Die Fraktion mit dem *R*_f-Bereich 0.29–0.39 enthält 60 mg (6.5%) des noch nicht ganz reinen Isomerengemisches **31a–c**. Die weitere Reinigung und Trennung erfolgt durch HPLC an Lichrosorb RP18-5 mit Vorsäule (250 × 20 mm; Acetonitril; 6 ml/min; 28 bar). Wegen der geringen Löslichkeit der reinen Verbindungen im Laufmittel wird eine präparative Säule eingesetzt.

1,26-in/out-Isomeres 31c: Retentionszeit 29.2 min, Anteil im Isomerengemisch 21%, Schmp. 184–185°C. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.72 (b, 3H, *in*-CH₃), 2.02 (b, 3H, *out*-CH₃), 2.44 (s, 18H, TosCH₃), 4.63 (b, 12H, CH₂), 6.45–6.78 (m, b, 12H), 6.80–7.11 (m, b, 18H), 7.18–7.38 (m, b, darin 7.28 [^d, scharf, ³J = 7.6 Hz, C_{Tos}H]), zusammen 24H), 7.38–7.59 (m, b, darin 7.53 [^d, scharf, ³J = 7.6 Hz, C_{Tos}H], 18H), 7.60–7.76 (m, b, 6H). – MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): *m/z* = 2150.6 [MH⁺] (ber. 2150.66), 1994.6 [M⁺ – Tos].

1,26-out/out-Isomeres 31a: Retentionszeit 24.7 min, Anteil im Isomerengemisch 51%.

1,26-in/in-Isomeres 31b: Retentionszeit 32.2 min, Anteil im Isomerengemisch 28%.

Isomerengemisch out/out und in/in (31a und b): Schmp. 193–196°C. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.75$ (s, *in*- CH_3 , 37%) und 2.1 (s, *out*- CH_3 , 63%) (zusammen 6H), 2.44 (s, 18H, TosCH_3), 4.62 (s, CH_2 -*out*, 57%) und 4.68 (s, CH_2 -*in*, 43%) (zusammen 12H), 6.58 (d, $^3J = 7.8$ Hz) und 6.62 (d, $^3J = 7.8$ Hz) (zusammen 12H), 6.86–7.08 (m, 18H), 7.13–7.48 (m, 30H), 7.52 (d, $^3J = 7.8$ Hz) und 7.57 (d, $^3J = 7.8$ Hz) (zusammen 12H), 7.60–7.80 (m, 6H) (alle ArH). — MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): $m/z = 2150.6$ [MH^+], 1994.6 [$\text{M}^+ - \text{Tos}$].

13,37-Bis(methoxycarbonyl)-9,18,33,42-tetrakis(4-methoxyphenylsulfonyl)-1,2,9,18,25,26,33,42-octaza[2.2.2.2.2.2](1,3)cyclophan-1,25-dien (26): 3.38 g (6.12 mmol) **11** und 1.97 g (6.12 mmol) 3,5-Bis(brommethyl)benzocäure-methylester^[19] (**25**) werden zusammen in 250 ml DMF gelöst. Innerhalb von 10 h wird die Lösung bei 40°C unter Feuchtigkeitsausschluß zu einer Suspension von 8.0 g (24.6 mmol) Caesiumcarbonat in 450 ml DMF getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man ca. 12 h nachröhren, engt i. Vak. zur Trockene ein und löst den Rückstand in Dichlormethan und Wasser. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und nach Abdampfen des Lösungsmittels mit Dichlormethan/Methanol (30:1, v/v) chromatographiert. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff. Ausb. 1.11 g (26%), Schmp. 124–125°C; $R_f = 0.56$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1740$ cm⁻¹ (m), 1605 (m), 1505 (m), 1310 (s), 1180 (s), 1105 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.8$ (s, 6H, CO_2CH_3), 3.9 (s, 12H, ArOCH_3), 4.7 (s, b, 8H, NCH_2), 6.85–7.85 (m, 38H, ArH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): $\delta = 52.1$ (CO_2CH_3), 53.8 (NCH_2), 55.6 (ArOCH_3), 114.3, 121.3, 124.6, 129.0, 129.4, 129.5, 129.9, 130.2, 132.9, 136.8, 139.6 (alle C_{ar}), 152.4 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{N}_2$), 163.3 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$), 166.2 ($\text{C}=\text{O}$). — MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): $m/z = 1425.4$ [MH^+].

$\text{C}_{72}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1510.5) Ber. C 58.05 H 4.40 N 7.42
Gef. C 57.79 H 4.38 N 7.38

13,37-Dicarboxy-9,18,33,42-tetrakis(4-methoxyphenylsulfonyl)-1,2,9,18,25,26,33,42-octaza[2.2.2.2.2.2](1,3)cyclophan-1,25-dien (26, CO₂H statt CO₂CH₃): Eine Lösung von 1.0 g (0.70 mmol) **26** in 40 ml Ethanol wird mit 1.0 g (18 mmol) KOH und 2 ml Wasser versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen im Eisbad wird mit 40 ml Wasser verdünnt und mit verd. HCl angesäuert. Der orange Niederschlag wird abfiltriert, mit HCl gewaschen und über KOH getrocknet. Ausb. 0.82 g (84%), Zers. >270°C; $R_f = 0.35$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 10:1). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 3.9$ (s, 12H, OCH₃), 4.75 (s, b, 8H, CH₂N), 6.85–7.85 (m, 38H, ArH).

$\text{C}_{70}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1415.6) Ber. C 59.40 H 4.41 N 7.92
Gef. C 59.10 H 4.49 N 8.12

5,18,26,39-Tetrakis(4-methoxyphenylsulfonyl)-5,11,12,18,26,32,33,39,44,56-decaazadecacyclo[20.20.15.2^{46,49}.2^{51,54}.1^{3,41}.1^{6,10}.1^{13,17}.1^{20,24}.1^{27,31}.1^{34,38}]heptahexaconta-1,3(63),6,8,10(58),11,13,15,17(59),20,22,24(60),27,29,31(61),32,34,36,38(62),41,46,48,51,53,64,66-hexacosena-43,57-dion (28)

a) *Darstellung des Säurechlorids:* 700 mg (0.50 mmol) der monocyclischen Dicarbonsäure **26** (CO₂H statt CO₂CH₃) werden unter Ar mit 30 ml Thionylchlorid und 1 Tropfen DMF versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend destilliert man das überschüssige Thionylchlorid ab, zuletzt i. Vak. Das hellorange Pulver wird ohne weitere Reinigung direkt zur Cyclisierung eingesetzt.

b) *Cyclisierung zum Makrobicyclus:* Das oben beschriebene Säurechlorid (0.50 mmol) und 0.23 g (1.0 mmol) frisch hergestelltes 4,4'-Methylenbibenzolmethanamin^[20] (**27**) werden jeweils in 100 ml wasserfreiem Chlorbenzol/DMF (1:1, v/v) gelöst. Diese Lösungen tropft man synchron innerhalb von 4 h unter Ar bei 60°C zu 200 ml

des Lösungsmittelgemisches. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 2 h nachröhren und engt i. Vak. zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Dichlormethan/Methanol (30:1, v/v) chromatographiert. Ausb. 141 mg (18%), Schmp. 193–195°C; $R_f = 0.41$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1675$ cm⁻¹ (m), 1605 (s), 1510 (m), 1355 (m), 1270 (s), 1180 (s), 1110 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.9$ (s, 12H, ArOCH₃), 3.95 (s, 2H, ArCH₂Ar), 4.3 (d, $^3J = 4.5$ Hz, 4H, CH₂NHCO), 4.65 (s, b, 8H, CH₂NS), 6.85–7.8 (m, 48H, ArH und NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 39.7$ (ArCH₂Ar), 53.1 (CH₂N), 55.7 (OCH₃), 114.7, 120.0, 124.6, 125.9, 127.1, 128.6, 128.9, 129.7, 131.3, 134.3, 136.8, 137.1, 139.1, 139.7 (alle C_{ar}), 151.6 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{N}_2$), 163.0 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$), 165.3 ($\text{C}=\text{O}$). — MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): $m/z = 1587.4$ [MH^+] (ber. 1587.43), 1416.3 [$\text{M}^+ - \text{Tos}$].

$\text{C}_{85}\text{H}_{74}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{S}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ (1707.2) Ber. C 60.50 H 4.43 N 8.20
Gef. C 60.35 H 4.72 N 8.16

1,4,11,12,19,22,25,32,33,40,45,52,53,60-Tetradecaazaoctacyclo-[20.20.20.1^{6,10}.1^{13,17}.1^{27,31}.1^{34,38}.1^{47,51}.1^{54,58}]octahexaconta-4,6,8,10(63),11,13,15,17(64),18,25,27,29,31(65),32,34,36,38(66),39,45,47,49,51(67),52,54,56,58(68),59-heptacosanen (15): Zu einer Lösung von 0.15 g (1.0 mmol) Tris(2-aminoethyl)amin (**14**) in 20 ml wasserfreiem Acetonitril wird innerhalb von 15 min unter Schutzgas eine warm gesättigte Lösung von 0.36 g (1.5 mmol) 3,3'-Azobenzaldehyd^[21] (**13**) in 40 ml Acetonitril getropft. Man läßt noch 1 h bei Raumtemp. röhren, filtriert, wäscht den Rückstand mit Acetonitril und nimmt in 50 ml heißem Chloroform auf. Nach erneutem Filtrieren wird auf 10 ml eingeengt und mit der gleichen Menge Acetonitril versetzt. Man erhält rote Kristalle, die beim Trocknen rasch zerfallen. Ausb. 252 mg (84%), Zers. >250°C; $R_f = 0.72$ ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$ (konz.) 100:10:1, v/v/v). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980$ cm⁻¹ (w), 2830 (w), 1660 (m), 700 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.84$ und 3.60 (jeweils m, 12H, CH₂), 6.20 (t, $^4J = 1.5$ Hz, 6H), 7.67 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 6H), 7.88 (dt, $^3J = 7.5, 4^4J = 1.5$ Hz, 6H) (alle ArH), 8.28 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 6H, HC=N). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.8$, 60.0 (beide CH₂), 121.2, 127.6, 128.8, 129.2, 137.3 (alle C_{ar}), 152.1 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{N}_2$), 160.9 ($\text{C}=\text{N}$). — MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): $m/z = 899$ [MH^+], kaum Fragmentierung.

$\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (899.1) Ber. C 70.72 H 6.15 N 21.38
Gef. C 70.50 H 6.12 N 21.14

1,4,10,11,17,20,23,29,30,36,41,47,48,54-Tetradecaazaoctacyclo-[18.18.18.2^{6,9}.2^{12,15}.2^{25,28}.2^{31,34}.2^{43,46}.2^{49,52}]octahexaconta-4,6,8,10,12,14,16,23,25,27,29,31,33,35,41,43,45,47,49,51,53,57,59,61,63,65,67-heptacosanen (17): In einer Soxhlett-Apparatur wird eine Lösung von 0.15 g (1.0 mmol) **14** in 50 ml wasserfreiem Acetonitril vorgelegt und aus der Hülse 0.36 g (1.5 mmol) 4,4'-Azobenzaldehyd (**16**)^[21] innerhalb von 2 h extrahiert. Nach Abkühlen wird filtriert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert, das Filtrat eingeengt und aus Chloroform/Acetonitril umkristallisiert. Man erhält ein rotes Pulver. Ausb. 101 mg (22%), Zers. >254°C. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.8$ und 3.75 (jeweils bm, 12H, CH₂), 7.35 (s, 24H, ArH), 8.15 (s, 6H, HC=N). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 52.6$ und 58.0 (CH₂), 123.0, 128.7 (beide $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 138.2, 153.2 (beide C_q), 161.6 ($\text{C}=\text{N}$). — MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): $m/z = 899.5$ [MH^+], kaum Fragmentierung.

$\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_{14} \cdot \text{CHCl}_3$ (899.1) Ber. C 64.86 H 5.44 N 19.25
Gef. C 64.97 H 5.40 N 19.24

Darstellung der Cu-Komplexe 15a und 17a: Eine Lösung von 38 mg (0.12 mmol) Cu(CH₃CN)₄BF₄ in 2.5 ml wasserfreiem Acetonitril wird zu einer Lösung von 54 mg (0.06 mmol) **15** bzw. Suspension von **17** in 5 ml wasserfreiem Chloroform gegeben. Es wird

3 h gerührt, dann zentrifugiert und mit Chloroform und Ether gewaschen.

15a: Ausb. 66 mg (92%), Zers. ab. 284 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ 3:1, v/v): δ = 2.9–3.5 (m, 12H, CH_2), 3.6–4.3 (m, 12H, CH_2), 6.3 (d, J = 7 Hz, 6H), 7.35 (t, J = 7.5 Hz, 6H), 7.8 (d, J = 7.5 Hz, 6H), 8.8 (s, 6H), 9.25 (s, 6H) (ArH und N=CH). — MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): m/z = 1111 [M – BF_4^-]⁺, 1024 [M – 2 BF_4^-]⁺.

$\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_{14}$ (1199.8) Ber. C 54.06 H 4.54 N 16.34
Gef. C 53.64 H 4.24 N 16.4

17a: Ausb. 61 mg (85%). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ 3:1, v/v): δ = 3.3 und 4.0 (b, jeweils 12H, CH_2), 7.0 (d, 3J = 8 Hz, 12H), 7.85 (d, 3J = 8 Hz, 12H) (alle ArH), 8.8 (s, 6H, N=CH). — MS (FAB+, 3-Nitrobenzylalkohol): m/z = 1111 [M – BF_4^-]⁺, 1024 [M – 2 BF_4^-]⁺.

$\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_{14}$ (1199.8) Ber. C 54.06 H 4.54
Gef. C 53.61 H 4.37

- [¹⁰] H.-W. Losensky, H. Spelthann, A. Ehlen, F. Vögtle, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1225–1227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1189–1191.
- [¹¹] J. E. Prue, G. Schwarzbach, *Helv. Chim. Acta* **1950**, *33*, 963–974.
- [¹²] E. Noelting, E. Forneaux, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, *30*, 2930–2947.
- [¹³] F. Straus, A. Berkow, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, *401*, 121–159.
- [¹⁴] J. Abell, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4406–4412.
- [¹⁵] D. J. Cram, M. F. Antar, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3103–3109.
- [¹⁶] Aus *N*-Tosyl-3-nitroanilin und Hydrazin mit Raney-Nickel (95%); analytische Daten: G. T. Morgan, F. M. G. Micklenthwait, *J. Chem. Soc.* **1906**, *89*, 1289–1300.
- [¹⁷] E. Bamberger, R. Hübner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 3803–3822.
- [¹⁸] G. Hohner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3052–3077.
- [¹⁹] H. A. Staab, R. G. H. Kirstetter, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 886–898.
- [²⁰] Aus **10** durch Delépine-Reaktion; analytische Daten: A. Albert, J. A. Mills, R. Royer, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1452–1455.
- [²¹] M. P. Freundler, *Bull. Soc. Chim. Fr. [3]* **1904**, *31*, 449–455.

[498/91]

- [¹] F. Vögtle, M. Bauer, C. Thilgen, P. Knops, *Chimia* **1991**, *45*, 319–321; R. Berscheid, F. Vögtle, *Synthesis* **1992**, 58–62.
- [²] K. Odashima, A. Itai, Y. Iitaka, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2504–2505; K. Odashima, K. Koga in *Cyclophanes*, Academic Press, New York, **1983**, Bd. II, Kap. 11; H.-J. Schneider, K. Philipp, J. Pöhlmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 907–909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 908–910; H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1419–1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1417.
- [³] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**, S. 244–270.
- [⁴] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633–642.
- [⁵] R. J. E. Le Fèvre, J. Northcott, *J. Chem. Soc.* **1953**, 867–870.
- [⁶] D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *612*, 131–138.
- [⁷] I. Tabushi, K. Yamamura, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 148–157, und dort zitierte Literatur; F. Diederich, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 372–396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 362–413; F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, London, **1991**, Kap. 2.
- [⁸] MMPMI Version 1.0 1985, MM2 & P1 (QCPE 395 + 318).
- [⁹] F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner, H.-W. Losensky, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 930–932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 901–903.

CAS-Registry-Nummern

- 2:** 2046-33-5 / **3:** 140661-32-1 / **3** (Keton): 140661-31-0 / **4a** · 2 Cl: 140661-34-3 / **4b** · 2 Cl: 140661-35-4 / **4c** · 2 Cl: 140661-37-6 / **5a**: 140661-47-8 / **5b**: 140661-48-9 / **5c**: 140661-49-0 / **6a**: 140661-50-3 / **6b**: 140661-51-4 / **6c**: 140661-52-5 / **6d**: 140661-53-6 / **7**: 140661-33-2 / **7** (*n*-C₈H₁₇N-Derivat): 140661-73-0 / **7** (R = *n*-C₈H₁₇): 140661-74-1 / **7** (R = COCH₂Cl): 140661-75-2 / **8a**: 140661-54-7 / **8b**: 140661-55-8 / **8c**: 140676-45-5 / **8d**: 140676-46-6 / **9a**: 140661-60-5 / **9a** (NCOCH₂Cl-Derivat): 140661-61-6 / **9b**: 140661-56-9 / **9b** (NCOCH₂Cl-Derivat): 140661-62-7 / **9c**: 140661-57-0 / **9c** (NCOCH₂Cl-Derivat): 140661-63-8 / **9d**: 140661-58-1 / **9d** (NCOCH₂Cl-Derivat): 140661-64-9 / **9e**: 140661-59-2 / **9e** (NCOCH₂Cl-Derivat): 140661-65-0 / **10**: 1941-86-2 / **11**: 140661-36-5 / **12a**: 140661-66-1 / **12b**: 140661-67-2 / **12c**: 140661-68-3 / **12d**: 140661-69-4 / **12e**: 140661-70-7 / **12e** · ClO₄⁻: 140661-72-9 / **12f**: 140661-76-3 / **12f** · ClO₄⁻: 140661-78-5 / **13**: 140661-38-7 / **14**: 4097-89-6 / **15**: 140661-39-8 / **16**: 140661-40-1 / **17**: 140661-41-2 / **18**: 17122-21-3 / **19**: 6380-07-0 / **20**: 140661-42-3 / **21**: 56620-94-1 / **22**: 140661-43-4 / **23**: 140676-43-3 / **24**: 140661-44-5 / **25**: 29333-41-3 / **26**: 140661-45-6 / **26** (Disäure): 140676-47-7 / **27**: 4934-35-4 / **28**: 140661-46-7 / **31**: 140676-44-4