

Mehrfach verbrückte Triphenylmethane

Ralf Berscheid^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{*a}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 2. Januar 1992

Key Words: Host-Guest chemistry / Inclusion compounds / Macropolycyclic compounds / Heterocyclic compounds / Supramolecular chemistry

Multiple-Bridged Triphenylmethanes

Up to fourfold-bridged macrocyclic compounds bearing triphenylmethane units which form a large molecular cavity were prepared for the first time. The macrobicyclus **4** crystallizes from acetonitrile as 1:1 adduct and from phenylaceto-

nitrile as 1:3 adduct with the respective solvent. The X-ray structures of these complexes are compared with the related 1:5 adduct of **13** with benzene.

Triphenylmethan-Verbindungen neigen zur Bildung kristalliner Lösungsmittel-Addukte, wie durch eine Vielzahl von Röntgenstrukturen belegt wird^[1]. Der systematische Einsatz von Triphenylmethan-Einheiten zum Aufbau von großen Molekül-Hohlräumen blieb jedoch bislang aus. Über Synthesen von makrobicyclischen Triphenylethanen wurde dagegen vereinzelt berichtet. Wir konnten 1985 damit u.a. Adamantan in einen Molekül-Hohlraum einschließen^[2]. Breslow et. al. berichteten im selben Jahr über einen Makrobicyclus mit zwei Triphenylethan-Einheiten (**13**)^[3], der mit 5 Molekülen Benzol kristallisiert; eines ist im Wirtmolekül mit zweifacher Edge-to-face-Wechselwirkung^[4] eingelagert (Abb. 1). Der Hohlraum in **13** scheint von der Größe und Starrheit her zum Einschluß flacher organischer Gastmoleküle geeignet zu sein. Wir interessierten uns für entsprechende Diin-verbrückte Triphenylmethane, weil damit außer der Komplexierung flacher organischer Gastmoleküle zusätzlich die Funktionalisierung der Methingruppen möglich schien, d.h. eine Einflußnahme – im Sinne einer Steuerung – auf die Gast-Komplexierung durch chemische Reaktionen am Wirtgerüst, etwa durch Bildung von Tritylkationzentren.

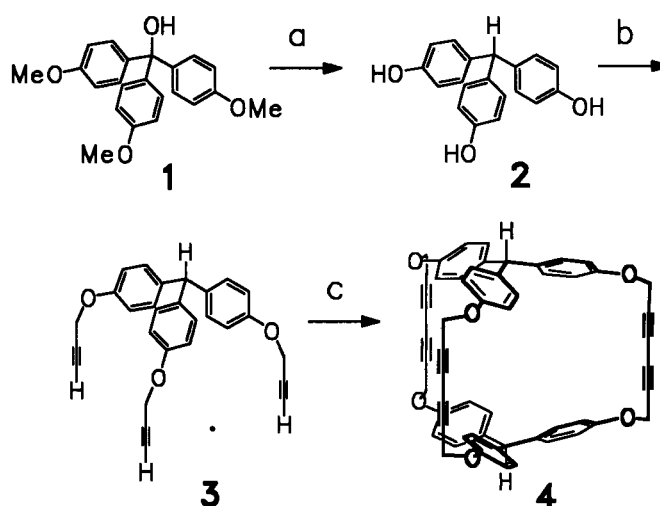
Aus diesen Gründen synthetisierten wir das dreifach verbrückte **4** sowie das zu **4** stereologe^[5] vierfach verbrückte **8a** (Schema 2). Am Beispiel der Makrobicyclen **12a–c** stellen wir nachfolgend ein allgemeines Konzept zur Synthese von Makrobicyclen unterschiedlicher Hohlraumgröße mit Triphenylmethan-Einheiten vor (Schema 3).

1. Synthesen

Der Makrobicyclus **4** läßt sich in nur drei Schritten ausgehend von Tris(4-methoxyphenyl)methanol (**1**) herstellen^[6] (Schema 1). Dazu wird **1** in einem Schritt durch NaSEt in DMF demethyliert und reduziert, wobei das Trisphenol **2** mit 93% Ausbeute erhalten wird. Ähnliche Reaktionen, bei

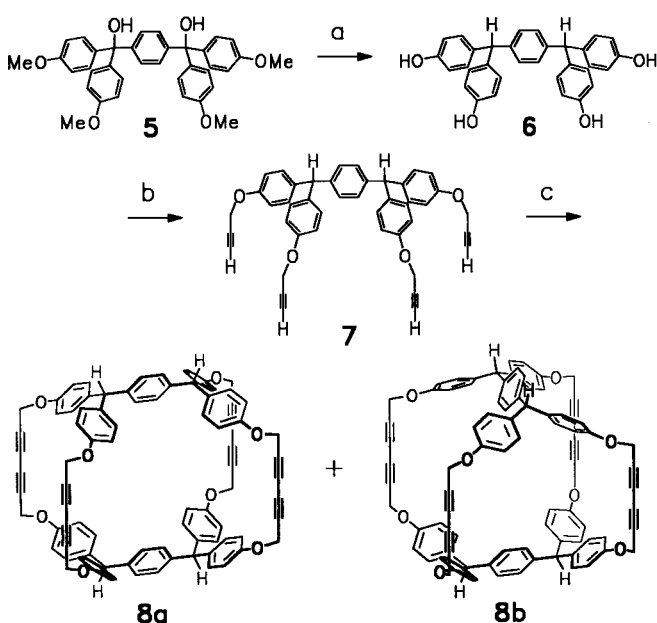
denen aus einem Tris(alkoxyphenyl)methanol durch Demethylierung und Reduktion ein Tris(hydroxyphenyl)methanol präparativ in sehr guten Ausbeuten hergestellt wird, sind unseres Wissens bislang nicht bekannt^[7]. Das Trisphenol **2** wird nach Standardmethoden zum Trispropinylether **3** umgesetzt (74% Ausbeute nach Säulenchromatographie) und dieser anschließend mit CuCl/CuCl₂ in Pyridin oxidativ cyclodimerisiert (35% Ausbeute nach Säulenchromatographie). Die letztere Reaktion läßt sich auch mit Cu(OAc)₂ in Pyridin oder Acetonitril durchführen.

Schema 1. Darstellung des Makrobicyclus **4**: Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 15 Äquiv. NaSEt, DMF, Rückfluß, 9 h, 93%; b) 10 Äquiv. 3-Brom-1-propin, 3 Äquiv. K₂CO₃, DMF, 50°C, 5 h, Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/Et₂O/CH₂Cl₂/iPr₂NH 20:20:1:1), 74%; c) 100 Äquiv. CuCl, 12 Äquiv. CuCl₂, Pyridin, 25°C, 7 d, Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/Et₂O/CH₂Cl₂/iPr₂NH 20:20:1:1), 35%



Der Makrotricyclus **8**, dessen Stereoisomer **8a** man als „Stereologes“^[5] zu **4** auffassen kann, läßt sich analog herstellen, indem man ausgehend vom Tetramethylether **5** mit NaSEt in DMF durch Demethylierung/Reduktion das Tetraphenol **6** darstellt (48% nach Säulenchromatographie, Schema 2). **6** wird wiederum mit 3-Brom-1-propin/ K_2CO_3 zum Tetrapropinylether **7** umgesetzt (15%) und dieses mit $CuCl/CuCl_2$ in Pyridin oxidativ cyclodimerisiert. Der Makrotricyclus **8a** wird nach säulenchromatographischer Trennung mit 9% Ausbeute erhalten.

Schema 2. Darstellung des Makrotricyclus **8**: Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 20 Äquiv. NaSEt, DMF, Rückfluß, 2 d, Säulenchromatographie (SiO_2 , $Et_2O/MeCN$ 19:1), 48%; b) 20 Äquiv. 3-Brom-1-propin, 4 Äquiv. K_2CO_3 , DMF, 55°C, 5 d, Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/ CH_2Cl_2 1:2), 15%; c) 120 Äquiv. $CuCl$, 16 Äquiv. $CuCl_2$, Pyridin, 25°C, 7 d, Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/ $Et_2O/CH_2Cl_2/iPr_2NH$ 20:20:1:1), 9,2%



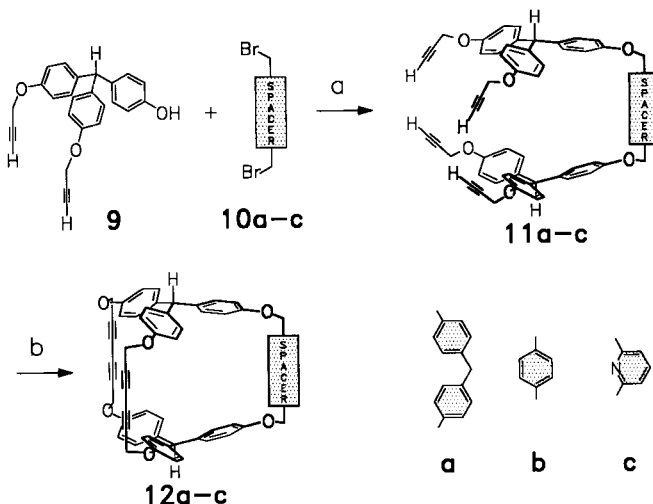
Die Darstellung der gegenüber **4** weniger symmetrischen Makrobicyclen **12a–c** (Schema 3) geht vom Bis(propinyl-ether)phenol **9** aus, das durch etwas geänderte Reaktionsführung analog zur Synthese des Trispropinylethers **3** aus **2** mit 69% Ausbeute hergestellt werden kann. Die Umsetzung von **9** mit K_2CO_3 und den Bis(bromomethyl)-Bausteinen **10a–c** führt bei Verwendung geeigneter stöchiometrischer Mengen der beteiligten Edukte zu den verketteten Bis(triphenylmethan)-Verbindungen **11a–c** (48–67% Ausbeute, jeweils nach säulenchromatographischer Trennung). Die nachfolgende Cyclodimerisierung erfolgt mit $Cu(OAc)_2$ in Acetonitril/Pyridin (4:1) unter Verdünnungsbedingungen und führt mit 11–21% Ausbeute zu den gewünschten Makrobicyclen **12a–c** mit zwei Triphenylmethan-Einheiten.

2. Vergleich der Röntgenstrukturen

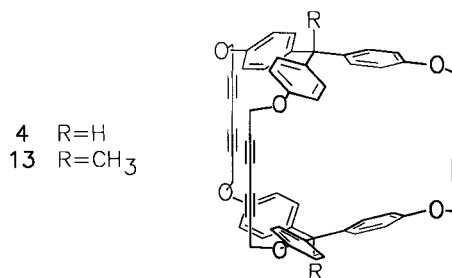
Der Makrobicyclus **4** kristallisiert aus Acetonitril als Addukt **4 · MeCN**^[6]. Aus Phenylacetonitril erhält man das

Addukt **4 · 3 BzlCN**. Die Röntgenstrukturen beider Komplexe sind in Abb. 1 der des Addukts **13 · 5 C₆H₆**^[3] gegenübergestellt.

Schema 3. Darstellung der Makrobicyclen **12a–c**: Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 1 Äquiv. **10a–c**, 2,25 Äquiv. **9**, 2,8 Äquiv. K_2CO_3 , Aceton, Rückfluß, 4 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/ $Et_2O/CH_2Cl_2/iPr_2NH$ 20:20:1:1), 48–67%; b) 24 Äquiv. $Cu(OAc)_2$, MeCN/Pyridin (4:1), 60°C, 2 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/ $Et_2O/CH_2Cl_2/iPr_2NH$ 20:20:1:1), 11–21%



Man erkennt zunächst eine grundsätzlich analoge Verdrehung der Makrobicyclen **4** und **13** entlang ihrer pseudo- C_3 -Achse^[8] (26–36°; siehe Tab. 1) und sehr ähnliche Hohlraum-Abmessungen. Das jeweils eingeschlossene Gastmolekül ist bei allen drei Addukten beinahe exakt in der Äquatorebene (derjenigen Ebene, deren Ebenennormale parallel zur Molekül- C_3 -Achse des Hohlraumes verläuft und welche die C_3 -Achse in ihrem Mittelpunkt schneidet) anzutreffen.



Die kürzesten Abstände zum eingeschlossenen Gastmolekül **D** befinden sich zwischen den „kreuzweise“ gegenüberliegenden Wirtphenoxyringen **A** und **B'**. Während in **13 · 5 C₆H₆** das Benzolmolekül **D** durch eine doppelte Edge-to-face-Wechselwirkung^[4] eingeschlossen wird, liegt in **4 · 3 BzlCN** eine Kombination von Face-to-face- (zwischen **A** und **D**) und Edge-to-face-Wechselwirkungen (zwischen **B'** und **D**) vor. In **4 · MeCN** findet man eine Edge-to-face-analoge Wechselwirkung des Wirtphenylrings **A** mit der Nitrildreifachbindung des Gastes H_3CCN und eine Face-to-face-analoge Anordnung des Phenylrings **B'** zur Nitrilgruppe.

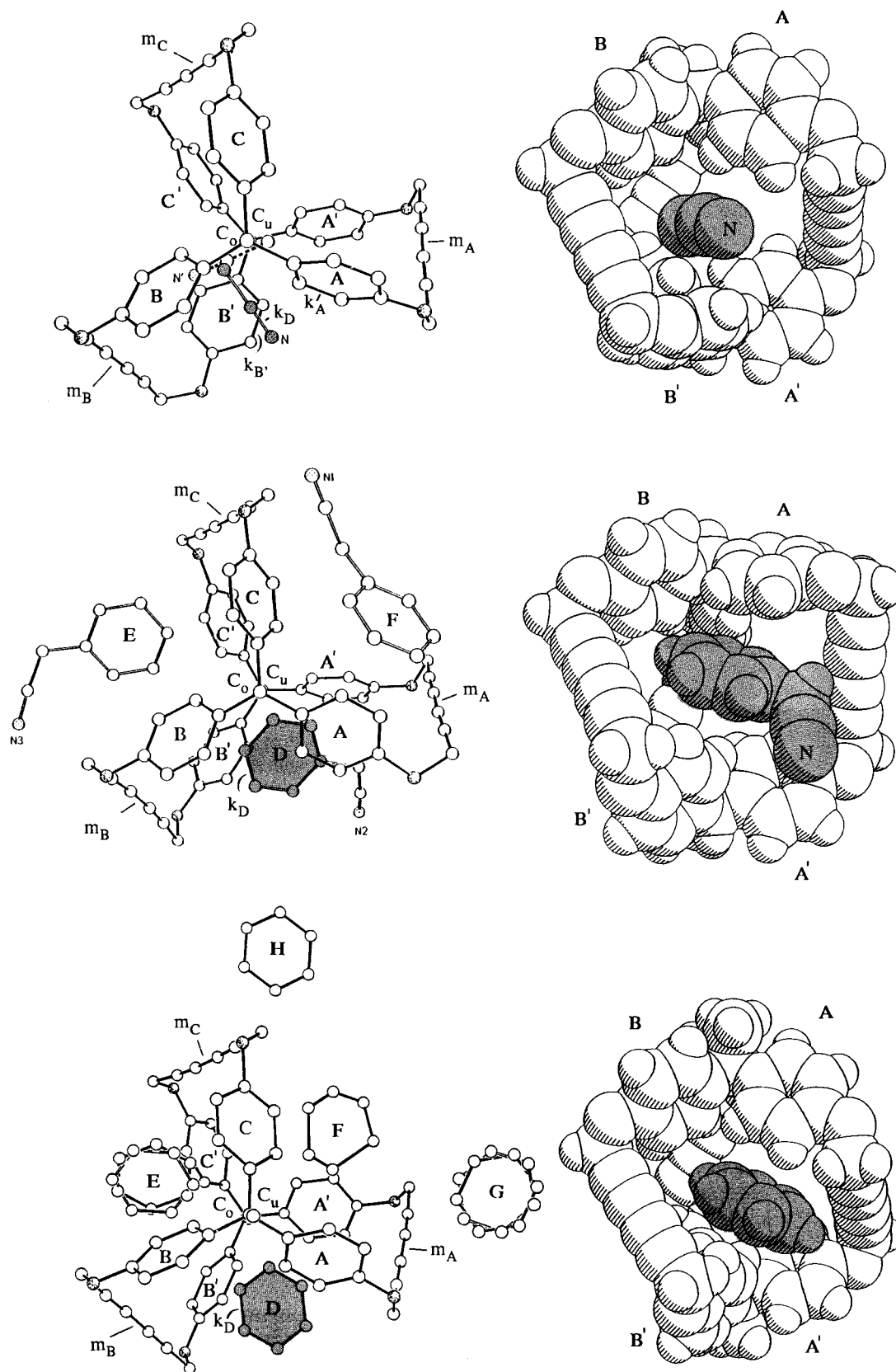


Abb. 1. Struktur der Addukte $4 \cdot \text{MeCN}$ ^[6] (oben), $4 \cdot 3 \text{ BzlCN}$ (Mitte) und $13 \cdot 5 \text{ C}_6\text{H}_6$ ^[3] (unten) im Kristall. Links: Aufsicht entlang der pseudo- C_3 -Achse. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Rechts: Kalottendarstellung der Seitenansicht; es ist nur das jeweils eingeschlossene Gastmolekül D gezeigt bzw. im Falle von $4 \cdot \text{MeCN}$ nur eines von zwei der im Verhältnis 1:1 fehlgeordneten Acetonitril-Moleküle abgebildet

Vergleicht man den Abstand der $C\equiv N$ -Dreifachbindung bzw. die auf der analogen Position gelegenen Kanten (k_D) der aromatischen Gäste D zu den nächstgelegenen Kanten der komplexierenden Wirtphenoxyringe A und B', so erkennt man eine recht ähnliche Anordnung in Abstand und Winkelung (vgl. Tab. 2).

Tab. 1. Vergleich ausgewählter Parameter des Wirtgerüsts in den Addukten $4 \cdot \text{MeCN}$, $4 \cdot 3 \text{ BzlCN}$ und $13 \cdot 5 \text{ C}_6\text{H}_6$ [pm]

		$4 \cdot \text{MeCN}^{[a]}$	$4 \cdot 3 \text{ BzlCN}$	$13 \cdot 5 \text{ C}_6\text{H}_6^{[3]}$
Abstand der Brückenkopf-atome C_o-C_u		1027	1007	1074
Abstand der phenolischen C-Atome der Wirtphenoxygruppen A-C'	$\text{OQ}(\text{A})-\text{OQ}(\text{A}')$	839	805	832
	$\text{OQ}(\text{B})-\text{OQ}(\text{B}')$	807	832	838
	$\text{OQ}(\text{C})-\text{OQ}(\text{C}')$	842	835	850
	Mittelwert	829	824	840
Abstand der Mittelpunkte der Diinbrücken ^[a]	m_A-m_B	1038	1061	999
	m_A-m_C	896	939	806
	m_B-m_C	950	988	923
	Mittelwert	961	1000	909
Abstand der Brückenkopf-atome C_o bzw. C_u zu den Mittelpunkten der Diinbrücken ^[a]	C_o-m_A	748	741	806
	C_o-m_B	769	768	747
	C_o-m_C	754	766	765
	Mittelwert	757	758	773
	C_u-m_A	757	810	761
	C_u-m_B	756	736	754
	C_u-m_C	768	778	772
	Mittelwert	760	775	763
Diederwinkel entlang der pseudo- C_3 -Achse ^[b]	$x_A-\text{C}_o-\text{C}_u-x_{A'}$	-34°	-29°	-35°
	$x_A-\text{C}_o-\text{C}_u-x_{A''}$	-41°	-28°	-41°
	$x_A-\text{C}_o-\text{C}_u-x_{A''}$	-33°	-22°	-28°
	Mittelwert	-36°	-26°	-35°

^[a] Als Mittelpunkte der Diinbrücken m_A , m_B und m_C werden die Mittelpunkte der CC-Einfachbindungen der jeweiligen Diinbrücke $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ bezeichnet (vgl. auch Abb. 1). — ^[b] x_A und $x_{A'}$ bezeichnen die Schwerpunkte der entsprechenden Benzolringe A und A' (vgl. auch Abb. 1).

Die Lösungsmittelmoleküle im kristallinen Addukt $13 \cdot 5 \text{ C}_6\text{H}_6$ lassen sich in drei Sphären einteilen: ein Gastmolekül ist im Moleküelhohlraum-Innern eingeschlossen (D), zwei Gastmoleküle sind an der Peripherie des Makrobicyclus 13 angelagert (E, F) und zwei weitere Lösungsmittelmoleküle befinden sich in Kristallgitterfreiräumen (G, H).

Der Einschluß des Acetonitrils im kristallinen 4 führt zu einer drastischen Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung um 35 cm^{-1} im IR von $\tilde{\nu} = 2254$ (freies Acetonitril) auf 2218.5 cm^{-1} in $4 \cdot \text{MeCN}$ (Abb. 2, Mitte). Dies könnte auf eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsaufweitung des eingeschlossenen Acetonitrilmoleküls infolge von Wechselwirkungen mit den Phenoxygruppen des Wirts zurückzuführen sein, wobei Donor-Acceptor-Effekte eine Rolle spielen sollten. Eine ähnlich hohe Verschiebung wurde kürzlich im IR-Spektrum eines weiteren kristallinen 1:1-Acetonitril-Addukts gefunden^[9].

Im Falle des Phenylacetonitril-Addukts $4 \cdot 3 \text{ BzlCN}$ befindet sich der Phenylring des Gasts (D) in einer zu den Verhältnissen im Addukt $13 \cdot 5 \text{ C}_6\text{H}_6$ ähnlichen räumlichen

Tab. 2. Vergleich ausgewählter Parameter der eingeschlossenen Gäste relativ zum Wirtgerüst der Addukte $4 \cdot \text{MeCN}$, $4 \cdot 3 \text{ BzlCN}$ und $13 \cdot 5 \text{ C}_6\text{H}_6$ [pm]

	$4 \cdot \text{MeCN}^{[6]}$	$4 \cdot 3 \text{ BzlCN}$	$13 \cdot 5 \text{ C}_6\text{H}_6^{[3]}$
Abweichung des Gastes aus der Equatorialebene ^[a]	H_3CCN -8° $\text{H}_3\text{C}'\text{CN}'$ 5°	D 26°	27°
Abstand des Gastes zu den Schwerpunkten x der Wirtphenoxyringe A-B' ^[b]	$\text{H}_3\text{CCN}-x_A$	525	x_D-x_A 463
	$\text{H}_3\text{CCN}-x_{A'}$	602	$x_D-x_{A'}$ 523
	$\text{H}_3\text{CCN}-x_B$	513	x_D-x_B 526
	$\text{H}_3\text{CCN}-x_{B'}$	451	$x_D-x_{B'}$ 495
Abstände und Winkel der Kante ^[c] eines Gastes D zu den nächstgelegenen Kanten der komplexierenden Wirtphenoxyringe A und B'	k_D-k_A	434	411
	k_D-k_B	398	384
	$k_A-k_D-k_B$	155°	154°

^[a] Gemessen als eingeschlossener Winkel der Ebenennormale des Gastes D zur pseudo- C_3 -Achse C_o-C_u des Wirtes bzw. im Falle von $4 \cdot \text{MeCN}$ als um 90° verminderten Winkel der durch die Nitrilgruppe verlaufenden Achse zur pseudo- C_3 -Achse C_o-C_u des Wirtes. — ^[b] x_A , $x_{A'}$, x_B und $x_{B'}$ bezeichnen die Schwerpunkte der entsprechenden Benzolringe A, A', B und B' (vgl. auch Abb. 1). — ^[c] Als „Kanten“ k werden die Mittelpunkte der in Abb. 1 gekennzeichneten Bindungen bezeichnet.

Lage; die Nitrilgruppe zeigt aus dem Hohlraum heraus, kann also nicht an einer Komplexierung im Wirthohlraum teilnehmen. Im Einklang damit und abweichend vom Addukt $4 \cdot \text{MeCN}$ findet man mit $\tilde{\nu} = 2250 \text{ cm}^{-1}$ die unveränderte Valenzschwingung einer freien Nitrilgruppe im Phenylacetonitril (Abb. 2, unten), die mit den $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen des Wirtgerüsts überlagert. Aus der Lage der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung der kristallinen Addukte kann man somit offenbar Rückschlüsse auf die Komplexierung bzw. Nichtkomplexierung der Nitrilgruppe im Moleküelhohlraum-Innern strukturverwandter Molekülkomplexe schließen: die Nitrilgruppe kann damit als IR-Sonde dienen.

Zur angedeuteten Funktionalisierung der Methingruppen der oben beschriebenen Wirtverbindungen siehe Lit.^[10]

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeiten durch Sachmittel und für die Gewährung eines Promotionsstipendiums für R. B.; Herrn Dr. J. Arlt danken wir sehr für die Aufnahme der FT-IR-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch der Firma Reichert, Wien, nicht korrigiert. — R_f -Werte wurden unter standardisierten Bedingungen auf DC-Aluminiumfolien Kieselgel 60 F₂₅₄, Nr. 5550 Merck AG, Darmstadt in einer dampfgesättigten Kammer bestimmt. Die Detektion erfolgte durch UV (254 nm) und zusätzlich durch ein Tauchbad aus $\text{SbCl}_5/\text{CCl}_4$ (1:4, v/v), das die synthetisierten Verbindungen auf charakteristische Weise anfärbt, angegeben in Klammern. — NMR: WH-90 (^1H : 90 MHz; ^{13}C : 22.6 MHz), AC-200 (^1H : 200.1 MHz; ^{13}C : 50.3 MHz), WM-250 (^1H : 250.1 MHz; ^{13}C : 62.7 MHz) und WM-400 (^1H : 400.2 MHz; ^{13}C : 100.6 MHz), Bruker-Physik AG, Karlsruhe. — MS: MS-30 und MS-50, A.E.I., Manchester, 70 eV (DEI). — FAB-MS: Concept 1H, Cratos, Manchester, in mNBA (m-Nitrobenzylalkohol) als Matrix. — IR: Unicam SP 1100 Spektrometer, Pye Unicam Ltd., Cambridge, bzw. IFS-

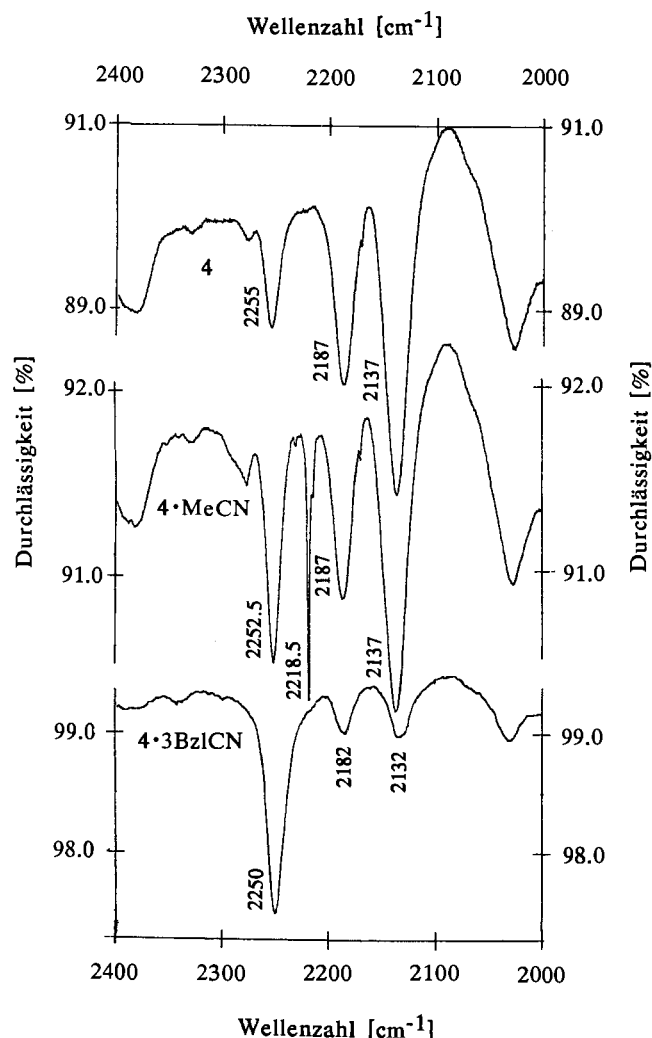


Abb. 2. IR-Spektren (Ausschnitte) des gastfreien Makrobicyclus **4** (oben) sowie der Addukte **4 · MeCN** (Mitte) und **4 · 3 BzlCN** (unten), jeweils gemessen in KBr. Zum Vergleich: nichtkomplexiertes Acetonitril zeigt unter analogen Aufnahmebedingungen $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2254$, freies Phenylacetonitril $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2252 \text{ cm}^{-1}$

11sv-Spektrometer, Bruker-Physik AG, Karlsruhe. — UV/Vis: Spektrophotometer 550, Perkin Elmer, Überlingen. — Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn. — Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und sofern notwendig getrocknet. Reagenzien wurden, soweit unten nicht ausdrücklich erwähnt, in kommerzieller Qualität eingesetzt.

Tris(4-hydroxyphenyl)methan (2): Eine Lösung von 3.50 g (10.0 mmol) *Tris(4-methoxyphenyl)methanol (1)* und 12.6 g (150 mmol) Natrium-ethanthiolat in 125 ml DMF wird 8–9 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich bei Siedetemperatur tiefviolett; schließlich tritt eine Trübung auf und sodann eine allmähliche Entfärbung nach braunorange (ca. 8–9 h). Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung filtriert und der Feststoff in 50 ml H₂O gelöst, wobei sich die Lösung brombeerrot färbt. Langsam werden 14 ml konz. HCl und anschließend 25 ml Ether zugefügt; die zwischenzeitlich entstandene orangefarbene klebrige Paste löst sich dadurch wieder auf. Die Phasen werden getrennt, und die wäßrige Phase wird noch zweimal mit 25 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden dreimal mit 10 ml ges. NaHCO₃-Lösung

und dreimal mit 10 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt. Ausb. 2.72 g (93%) **2** als ¹H-NMR-reiner, lachsrosa gefärbter Feststoff, der zur weiteren Synthese nicht mehr gereinigt zu werden braucht. Zu analytischen Zwecken wurde eine kleine Probe aus Ether umkristallisiert. Schmp. 255°C. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂/[D₆]DMSO): $\delta = 5.17$ (s, 1H, Ar₃CH), 6.61 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 6H, 3,5-H), 6.83 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 6H, 2,6-H), 8.98 (s, 3H, ArOH). — ¹³C-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO): $\delta = 53.88$ (d, 1C, Ar₃CH), 114.56 (d, 6C, C-3,5), 129.53 (d, 6C, C-2,6), 135.11 (s; 3C, C-1), 154.99 (s; 3C, C-4). — MS (70 eV): m/z (%) = 292 (100) [M⁺], 291 (31) [M⁺ – H], 275 (34) [M⁺ – OH], 199 (64) [M⁺ – C₆H₅O], 198 (41) [199 – H], 197 (36), 182 (5), 181 (25). — UV (Dioxan): λ_{max} (ε) = 211 nm (5280), ≈236 (4190), 279 (2205), 288 (1880).

C₁₉H₁₆O₃ Ber. 292.1099 Gef. 292.1099 (MS)^[11]

Tris[4-(2-propinyloxy)phenyl]methan (3): 2.92 g (10.0 mmol) **2** werden zusammen mit 4.15 g (30.0 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat in 150 ml DMF gelöst. Unter den basischen Bedingungen wird **2** augenblicklich violett. 9.0 ml (100 mmol) 3-Brom-1-propin werden zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung brombeerrot verfärbt. Anschließend erwärmt man 5 h auf 50°C. Nach Erkalten wird der ausgefallene Niederschlag mit einer Fritte abgesaugt und das Filtrat mit 700 ml Ether versetzt. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander dreimal mit 50 ml ges. NaHCO₃-Lösung und dreimal mit 50 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Zugabe von 2.5 ml Diisopropylamin wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Man erhält 3.41 g einer orangefarbenen niedrigviskosen Flüssigkeit, die säulenchromatographisch getrennt wird (Kieselgel 63–100 µm, Eluent: Hexan/Ether/CH₂Cl₂/Diisopropylamin 20:20:1:1, v/v). Die das Produkt enthaltenden Fraktionen werden eingengt, und der ausgefallene farblose Feststoff wird mit einer Fritte abgesaugt. Man erhält 3.01 g (74%) **3** und 0.69 g (19%) des nur zweifach propargylierten (4-Hydroxyphenyl)bis[4-(2-propinyloxy)phenyl]methans (**9**). Zu analytischen Zwecken wurde **3** aus Ethanol umkristallisiert: Schmp. 78–79°C, farblose nadelförmige Kristalle (Ethanol), R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.53 (lila). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 2.48$ (t, $J = 2.5$ Hz, 3H, ≡CH), 4.62 (d, $J = 2.5$ Hz, 6H, OCH₂), 5.38 (s, 1H, Ar₃CH), 6.84 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 3,5-H), 7.00 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 6H, 2,6-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 54.47$ (d, 1C, Ar₃CH), 55.90 (t, 3C, OCH₂), 75.51 (d, 3C, ≡CH), 78.75 (s, 3C, ≡CCH₂), 114.71 (d, 6C, C-3,5), 130.35 (d, 6C, C-2,6), 137.53 (s, 3C, C-1), 156.11 (s, 3C, C-4). — MS (70 eV): m/z (%) = 406 (100) [M⁺], 405 (8) [M⁺ – H], 367 (45) [M⁺ – C₃H₃], 351 (36) [M⁺ – C₃H₃O], 328 (6) [367 – C₃H₃], 327 (4) [328 – H], 289 (9), 275 (42) [M⁺ – C₉H₇O], 274 (16) [275 – H], 236 (16), 235 (35), 197 (9). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3360 m (≡C–H), 2140 m (C≡C), 1621 s, 1595 m, 1520 vs, 1471 m, 1450 m (OCH₂), 1375 m, 1307 s, 1268 vs (Ar–O), 1193 s, 1130 s, 1050 vs (R–O), 938 m, 845 s, 825 s, 785 m, 600 s, 570 s. — UV (Dioxan): λ_{max} (ε) = 208 nm (32280), 233 (21090), 275 (4890), 284 (4260).

C₂₈H₂₂O₃ Ber. 406.1569 Gef. 406.1577 (MS)

out, out-6, 13, 23, 30, 39, 46-Hexaoxaocyclotetradeca-16, 16, 22, 2, 2, 14, 17, 21, 22, 23, 34, 23, 38, 2, 42, 50]dohexaconta-2, 4, 14, 16, 19, 21, 31, 33, 35, 37, 47, 49, 51, 53, 55, 57, 59, 61-octadecaen-8, 10, 25, 27, 41, 43-hexain (4): Eine Lösung von 406 mg (1.00 mmol) **3** in 250 ml sauerstofffreiem, trockenem Pyridin wird unter Ar in 7 d bei Raumtemp. zu einer Mischung von 16.8 g (100 mmol) wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid und 2.45 g (12.0 mmol) wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid in 250 ml sauerstofffreiem, trockenem Pyridin getropft. Der Feststoff wird abfiltriert und das grüne Filtrat unter heftigem Rühren auf ca. 1 kg Eis/

750 ml H_2O /300 ml konz. H_2SO_4 /500 ml Ether gegossen. Der anfänglich auftretende Niederschlag löst sich zum Ende der Zugabe auf; die wäßrige Phase wird grünlichblau. Die nahezu farblose Etherphase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mit dreimal 500 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden zuerst achtmal mit 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung kräftig ausgeschüttelt und dann fünfmal mit 50 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen. Es wird mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel nach Zugabe von 2.5 ml Diisopropylamin i. Vak. entfernt. Man erhält 320 mg eines schwach bräunlichen Feststoffs. Dieser wird in wenig Dioxan gelöst, auf 2 g Alox S (basisch) aufgezogen und säulenchromatographisch an 70 g Kieselgel getrennt (63–100 μm , Eluent: Hexan/Ether/ CH_2Cl_2 /Diisopropylamin 20:20:1:1, v/v). Die das Produkt enthaltenden Fraktionen werden eingengt, und der ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert. Man erhält 141 mg (35%) **4** als farblosen Feststoff, Zers. $>270^\circ\text{C}$, R_f -Wert (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.46 (lila). — ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ Dioxan): δ = 4.80 (s, 12H, OCH_2), 5.45 (s, 2H, Ar_3CH), 6.91 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 12H, 3,5-H), 7.03 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 12H, 2,6-H); (CD_2Cl_2): δ = 4.77 (s, 12H, OCH_2), 5.42 (s, 2H, Ar_3CH), 6.90 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 12H, 3,5-H), 7.02 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 12H, 2,6-H). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ Dioxan): δ = 54.76 (d, 2C, Ar_3CH), 55.86 (t, 6C, OCH_2), 70.41 (s, 6C, $\equiv\text{CC}\equiv$), 76.58 (s, 6C, $\equiv\text{CCH}_2$), 114.65 (d, 12C, C-3,5), 131.24 (d, 12C, C-2,6), 138.31 (s, 6C, C-1), 156.65 (s, 6C, C-4). — FAB-MS: m/z = 807.4 [M^+ + H]. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2255 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1608 m, 1586 m, 1506 vs, 1447 m (OCH_2), 1358 m, 1302 m, 1263 s ($\text{Ar}-\text{O}$), 1215 vs, 1175 s, 1019 s ($\text{R}-\text{O}$), 930 m, 823 s, 770 w. — UV (Dioxan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 207 nm (45560), 231 (24320), 275 (6970), 285 (6400).

Addukt 4 • MeCN: **4** wird aus Acetonitril umkristallisiert; beim Eindunsten des Lösungsmittels kristallisiert das Addukt **4 • MeCN** aus. Zers. $>270^\circ\text{C}$. — ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 1.96 (s, 3H, CH_3CN), 4.77 (s, 12H, OCH_2), 5.42 (s, 2H, Ar_3CH), 6.90 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 12H, 3,5-H), 7.02 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 12H, 2,6-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2253 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2218.5 w ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1608 m, 1586 m, 1506 vs, 1446 m (OCH_2), 1359 m, 1302 m, 1261 s ($\text{Ar}-\text{O}$), 1215 vs, 1175 s, 1020 s ($\text{R}-\text{O}$), 930 m, 823 s, 771 w. — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 1 und Lit.^[6] sowie Tab. 1 und 2.

Addukt 4 • 3 BzlCN: **4** wird aus Phenylacetonitril umkristallisiert; beim Eindunsten des Lösungsmittels kristallisiert das Addukt **4 • 3 BzlCN** aus. Zers. $>270^\circ\text{C}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2250 w

($\text{C}\equiv\text{C}$ und $\text{C}\equiv\text{N}$), 1627 m (BzlCN), 1609 m, 1586 m, 1506 vs, 1452 m (BzlCN), 1443 m (OCH_2), 1413 m (BzlCN), 1360 m, 1305 m, 1262 m ($\text{Ar}-\text{O}$), 1215 vs, 1175 s, 1023 s ($\text{R}-\text{O}$), 926 m, 825 m, 771 w, 731 m (BzlCN). — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 1 und 3 sowie Tab. 1–3.

1,4-Bis[bis(4-hydroxyphenyl)methyl]benzol (6): 2.54 g (4.50 mmol) **5** werden zusammen mit 7.6 g (90 mmol) Natrium-ethanthiolat in 75 ml frisch destilliertem wasserfreiem DMF gelöst. Es wird 2 d unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung verfärbt sich bei Siedetemperatur tiefviolett; schließlich tritt eine Trübung auf und eine Farbaufhellung nach braunorange. Nach Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit einer Fritte abgesaugt und der Feststoff in 25 ml eiskaltem Wasser gelöst. Nun werden 5 ml konz. HCl und anschließend 50 ml Ether unter Rühren zugefügt, wodurch sich die zwischenzeitlich gebildete orangefarbene Paste wieder löst. Die Phasen werden getrennt, und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden nacheinander dreimal mit 10 ml ges. NaHCO_3 -Lösung und dreimal mit 10 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen. Es wird mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 1.85 g eines lachsrosafarbenen Feststoffs, der an 300 g Kieselgel (63–100 μm , Eluent: Ether/Acetonitril 19:1) säulenchromatographisch aufgetrennt wird. Ausb. 1.03 g (48%) **6** als lachsroter Feststoff mit Schmp. $119-120^\circ\text{C}$. — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 5.29 (s, 2H, Ar_3CH), 6.66 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 8H, 3,5-H), 6.87 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 8H, 2,6-H), 6.97 (s, 4H, 2,3,5,6-H), 9.25 (s, 4H, ArOH). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 54.19 (d, 2C, Ar_3CH), 115.04 (d, 8C, C-3',5'), 128.71 (d, 4C, C-2,3,5,6), 129.87 (d, 8C, C-2',6'), 134.81 (s, 4C, C-1'), 142.56 (s, 2C, C-1,4), 155.56 (s, 4C, C-4'). — MS (70 eV): m/z (%) = 474 (40) [M^+], 457 (3) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 396 (55), 381 (9) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$], 380 (8) [381 – H], 379 (5), 275 (73) [$\text{M}^+ - 199$], 199 (96) [$\text{M}^+ - 275$], 198 (20), 197 (10), 182 (7), 181 (18), 121 (100). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = $\approx 3300-3500$ s (OH_{dimer}), 1615 s ($\text{vC}=\text{C}$), 1522 s, 1460 m, 1385 s (OH_{dimer}), 1250 vs ($\text{Ar}-\text{O}$), 1190 s, 1135 w, 1030 s, 845 m, 770 w.

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_4$ Ber. 474.1831 Gef. 474.1826(MS)

Ber. C 80.99 H 5.52 Gef. C 81.37 H 5.55

1,4-Bis[bis(4-(2-propinyloxy)phenyl)methyl]benzol (7): 3.17 g (6.68 mmol) **6** werden zusammen mit 3.69 g (26.7 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat in 100 ml frisch dest. DMF gelöst. Nun werden 12.0 ml (134 mmol) 3-Brom-1-propin zugegeben, wobei sich

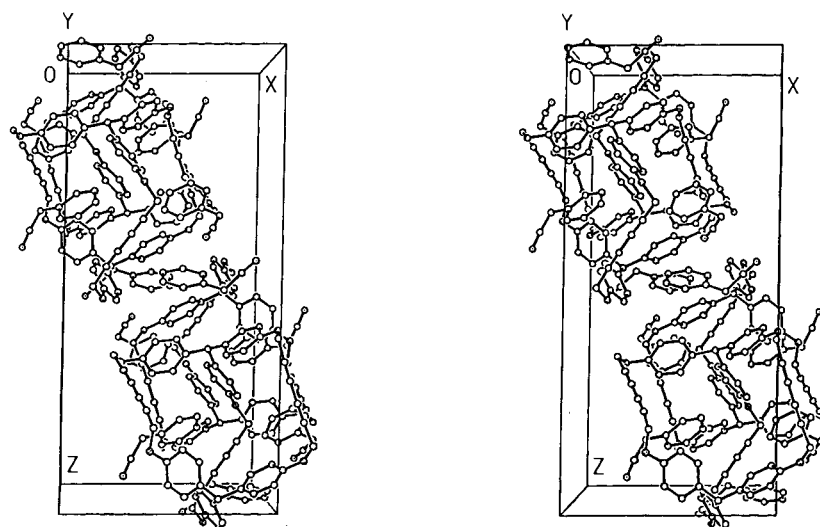


Abb. 3. Elementarzelle von **4 • 3 BzlCN** (Stereobild). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [pm^2] von **4** · **3** BzICN. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3084(7)	3130(5)	3439(3)	294(35)
C(2)	2298(7)	2505(6)	3544(3)	329(36)
C(3)	1492(8)	2674(6)	3849(3)	423(40)
C(4)	743(7)	2124(6)	3954(3)	396(39)
C(5)	793(7)	1396(6)	3745(3)	343(39)
C(6)	1585(6)	1217(5)	3441(3)	277(35)
C(7)	2327(7)	1782(6)	3340(3)	360(38)
O(1)	32(5)	907(4)	3891(2)	466(27)
C(8)	107(8)	120(6)	3730(3)	453(44)
C(9)	-189(7)	29(6)	3225(4)	378(40)
C(10)	-460(7)	-17(6)	2819(4)	439(44)
C(11)	-813(8)	-76(7)	2342(4)	547(49)
C(12)	-1115(8)	-132(8)	1943(4)	665(55)
C(13)	-1555(9)	-226(11)	1453(5)	1299(93)
O(2)	-1076(7)	-524(8)	1153(3)	1374(61)
C(14)	-162(9)	-273(10)	951(4)	642(58)
C(15)	305(9)	-798(8)	667(4)	663(57)
C(16)	1214(8)	-623(7)	470(4)	573(50)
C(17)	1702(7)	72(7)	524(3)	406(42)
C(18)	1205(8)	621(7)	800(4)	517(46)
C(19)	247(8)	455(8)	1026(4)	619(53)
C(20)	2736(7)	219(6)	301(3)	397(41)
C(21)	2877(7)	1051(5)	149(3)	303(37)
C(22)	3486(8)	1596(6)	395(3)	381(40)
C(23)	3604(7)	2331(6)	212(3)	384(41)
C(24)	3091(8)	2543(6)	-210(3)	364(40)
C(25)	2478(7)	2022(6)	-459(4)	399(41)
C(26)	2389(7)	1287(7)	-283(3)	412(43)
O(3)	3141(5)	3267(4)	-422(2)	466(28)
C(27)	3624(8)	3862(6)	-154(4)	546(47)
C(28)	3043(8)	4068(6)	278(4)	437(43)
C(29)	2540(8)	4244(6)	610(4)	406(41)
C(30)	1929(8)	4489(6)	993(4)	410(42)
C(31)	1414(8)	4755(6)	1305(4)	442(43)
C(32)	803(8)	5096(6)	1681(4)	446(42)
O(4)	1436(5)	5314(4)	2091(2)	427(27)
C(33)	1843(7)	4729(6)	2378(3)	342(40)
C(34)	1509(7)	3972(6)	2363(3)	346(39)
C(35)	1941(7)	3455(6)	2687(3)	363(38)
C(36)	2658(7)	3673(6)	3044(3)	334(39)
C(37)	2990(7)	4434(6)	3037(4)	403(41)
C(38)	2597(7)	4958(6)	2712(4)	370(39)
C(39)	4174(7)	2834(5)	3341(3)	300(36)
C(40)	4630(8)	2344(5)	3674(3)	392(41)
C(41)	5641(8)	2094(6)	3625(4)	464(44)
C(42)	6195(7)	2345(6)	3248(4)	387(42)
C(43)	5734(8)	2817(7)	2907(4)	570(49)
C(44)	4731(8)	3065(6)	2951(4)	469(44)
O(5)	7238(5)	2187(4)	3183(3)	525(30)
C(45)	7595(8)	1433(6)	3345(4)	528(46)
C(46)	7151(8)	826(7)	3034(4)	473(47)
C(47)	6796(8)	344(7)	2775(4)	444(46)
C(48)	6442(8)	-241(7)	2481(4)	441(47)
C(49)	6131(8)	-735(7)	2228(4)	399(43)
C(50)	5844(8)	-1392(5)	1897(3)	408(40)
O(6)	5978(5)	-1192(4)	1401(2)	447(27)
C(51)	5179(7)	-806(5)	1161(4)	312(38)
C(52)	4454(7)	-361(6)	1388(3)	356(38)
C(53)	3665(7)	-23(5)	1107(3)	359(38)
C(54)	3610(7)	-111(5)	613(3)	316(37)
C(55)	4366(7)	-569(5)	401(4)	355(38)
C(56)	5140(7)	-913(5)	672(3)	306(37)
N(1)	1097(9)	1192(7)	5406(4)	964(38)
C(57)	1723(11)	1201(8)	5140(5)	944(47)
C(58)	2548(10)	1177(9)	4765(5)	1062(50)
C(59)	3477(5)	2269(5)	5111(3)	786(41)
C(60)	4395	2649	5234	1077(51)
C(61)	5343	2295	5152	951(46)
C(62)	5373	1561	4947	948(47)
C(63)	4455	1181	4824	874(43)
C(64)	3507	1535	4906	568(33)
N(2)	7054(11)	1335(8)	728(6)	1440(55)
C(65)	6707(12)	1308(9)	1109(6)	1047(52)
C(66)	6188(10)	1273(8)	1554(5)	957(47)
C(67)	5223(6)	2479(5)	1354(3)	742(39)
C(68)	4374	2967	1400	855(43)
C(69)	3584	2771	1711	1134(53)
C(70)	3643	2088	1976	1146(54)
C(71)	4492	1601	1929	897(44)
C(72)	5282	1796	1619	792(41)
N(3)	-1453(10)	4892(8)	911(5)	1277(49)
C(73)	-1820(11)	4390(10)	1117(5)	986(50)
C(74)	-2165(10)	3738(8)	1392(5)	960(47)
C(75)	-1620(5)	2712(6)	1961(3)	997(48)
C(76)	-910	2174	2139	1109(52)
C(77)	58	2107	1932	1157(54)
C(78)	315	2579	1546	1106(53)
C(79)	-396	3118	1367	848(43)
C(80)	-1364	3184	1575	782(40)

die Reaktionsmischung wieder entfärbt, und 5 d wird auf 55 °C erwärmt. Nach Erkalten wird mit einer Fritte vom ausgefallenen Niederschlag abgesaugt und das Filtrat mit 100 ml Ether versetzt. Die vereinigten organischen Phasen werden zuerst dreimal mit 5 ml ges. NaHCO₃-Lösung und dann dreimal mit 5 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wird mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel nach Zugabe von 2.5 ml Triethylamin i. Vak. entfernt. Man erhält 5.9 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die an 750 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Hexan/Aceton 4:1, v/v) grob getrennt wird. Hieraus resultieren ca. 2.5 g eines bräunlichen Öls, das erneut säulenchromatographisch getrennt wird (750 g Kieselgel, 63–100 µm, Eluent: Hexan/CH₂Cl₂ 1:2, v/v). Schließlich erhält man 0.64 g (1.02 mmol, 15%) **7** als farblosen Feststoff mit Schmp. 74–75 °C, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₃): 0.56 (lila). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.54 (t, J = 2.4 Hz, 4H, \equiv CH), 4.65 (d, J = 2.4 Hz, 8H, OCH₂), 5.40 (s, 2H, Ar₃CH), 6.86 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 8H, 3',5'-H), 7.01 (s, 4H, 2,3,5,6-H), 7.02 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 8H, 2',6'-H). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 55.16 (d, 2C, Ar₃CH), 56.10 (t, 4C, OCH₂), 75.49 (d, 4C, \equiv CH), 79.03 (s, 4C, \equiv CCH₂), 114.87 (d, 8C, C-3',5'), 129.42 (d, 4C, C-2,3,5,6), 130.53 (d, 8C, C-2',6'), 137.68 (s, 4C, C-1'), 142.63 (s, 2C, C-1,4), 156.33 (d, 8C, C-2',6'). — MS (70 eV): m/z (%) = 626 (100) [M⁺], 587 (9) [M⁺ – C₃H₃], 571 (14) [M⁺ – C₃H₃O], 495 (12) [M⁺ – C₉H₇O], 456 (3), 455 (6), 351 (50) [M⁺ – 275], 327 (12), 275 (61) [M⁺ – 351], 236 (13), 235 (6), 197 (12) [M⁺].

C₄₄H₃₄O₄ Ber. 626.2457 Gef. 626.2453 (MS)

out,out,out,out-11,18,33,40,49,56,65,72-Octaoxatridecacyclo[26.16.16.16.23.2.5.2.7.10.2.19.22.2.24.27.2.29.32.2.41.44.2.45.48.2.57.60.2.61.64.2.73.76]hexanonaconta-2,4,7,9,19,21,24,26,29,31,41,43,45,47,57,59,61,63,73,75,77,79,81,83,85,87,89,91,93,95-triacontae-13,15,35,37,51,53,67,69-octain (**8a**): Eine Lösung von 627 mg (1.00 mmol) des Tetrapropins **7** in 250 ml sauerstofffreiem, trockenem Pyridin wird unter Ar in 7 d bei Raumtemp. zu einer Mischung von 20.2 g (120 mmol) wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid und 3.27 g (16.0 mmol) wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid in 250 ml sauerstofffreiem, trockenem Pyridin getropft. Nun wird analog zur Vorschrift von **4** aufgearbeitet. Man erhält 57 mg (9.2%) **8a** als farblosen Feststoff mit Schmp. > 250 °C. R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₃): 0.35 (lila). — ¹H-NMR ([D₈]-Dioxan): δ = 4.85 (s, 16H, OCH₂), 5.41 (s, 4H, Ar₃CH), 6.19 (s, 8H, 2,3,5,6-H), 6.91 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 16H, 3',5'-H), 7.06 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.0 Hz, 16H, 2',6'-H). — ¹³C-NMR ([D₈]-Dioxan): δ = 54.44 (d, 4C, Ar₃CH), 57.08 (t, 8C, OCH₂), 70.92 (s, 8C, \equiv CC \equiv), 75.89 (s, 8C, \equiv CCH₂), 116.80 (d, 16C, C-3',5'), 128.54 (d, 8C, C-2,3,5,6), 131.18 (d, 16C, C-2',6'), 137.65 (s, 8C, C-1'), 147.18 (s, 4C, C-1,4), 156.28 (s, 8C, C-4'). — FAB-MS: 1244.3 [M⁺ + H].

(4-Hydroxyphenyl)bis[4-(2-propinyloxy)phenyl]methan (**9**): 2.92 g (10.0 mmol) Tris(4-hydroxyphenyl)methan (**2**) werden zusammen mit 2.77 g (20.0 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat in 150 ml DMF gelöst. Nun werden 2.25 ml (25 mmol) 3-Brom-1-propin zugegeben. Analog zur Synthese von **3** wird weitergearbeitet. Man erhält **9** mit 69% Ausbeute als farblosen Feststoff mit Schmp. 76–77 °C. R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₃): 0.40 (braunlila). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.48 (t, J = 2.5 Hz, 2H, \equiv CH), 4.63 (d, J = 2.5 Hz, 4H, OCH₂), 5.37 (s, 1H, Ar₃CH), 6.30 (s, 1H, ArOH), 6.87 (m, 12H, 2,6-H, 3,5-H, 2',6'-H, 3',5'-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 54.41 (d, 1C, Ar₃CH), 55.90 (t, 2C, OCH₂), 75.68 (d, 2C, \equiv CH), 78.75 (s, 2C, \equiv CCH₂), 114.68 (d, 4C, C-3',5'), 115.23 (d, 2C, C-3,5), 130.31 (d, 4C, C-2',6'), 130.44 (d, 2C, C-2,6), 136.46 (s, 1C, C-1), 137.69 (s, 2C, C-1'), 154.99 (s, 1C, C-4), 156.05 (s, 2C, C-4'). — MS (70 eV): m/z (%) = 368 (100) [M⁺], 367 (11) [M⁺ – H], 351 (6) [M⁺ – OH], 329 (43) [M⁺ – C₃H₃], 313 (39) [M⁺ – OC₃H₃],

290 (8) [329 – C₃H₃], 289 (6), 275 (17) [351 – C₆H₅], 274 (8), 237 (28), 236 (13), 235 (10), 197 (12).

C₂₅H₂₀O₃ Ber. 368.1412 Gef. 368.1430 (MS)

Ber. C 81.50 H 5.47 Gef. C 81.35 H 5.31

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Tetrapropine 11a–c: 830 mg (2.25 mmol) **9** werden zusammen mit 1.00 mmol der jeweiligen Bis(brommethyl)verbindung **10a–c** und 830 mg (6.30 mmol) fein gepulvertem K₂CO₃ in 5.0 ml Aceton 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 10 ml H₂O und 10 ml CH₂Cl₂ versetzt, geschüttelt, und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander zweimal mit 10 ml 10proz. NaOH, zweimal mit 5 ml H₂O und zweimal mit 5 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO₄ wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Trennung an 100 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Hexan/Ether/CH₂Cl₂/Diisopropylamin 20:20:1:1, v/v) erhält man die Tetrapropinether **11a–c**.

Bis[4-(4-bis[4-(2-propinyloxy)phenyl]methyl)phenoxyethyl]phenylmethan (11a): 541 mg (58%), farbloses Öl, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.53 (braun). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.54 (t, J = 2.4 Hz, 4H, ≡CH), 3.97 (s, 2H, Ar₂CH₂), 4.65 (d, J = 2.4 Hz, 8H, ≡CCH₂), 4.97 (s, 4H, ArOCH₂Ar), 5.39 (s, 2H, Ar₃CH), 6.86 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.6 Hz, 4H, 3',5'-H), 6.87 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.6 Hz, 8H, 3',5'-H), 7.00 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.6 Hz, 4H, 2',6'-H), 7.02 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.6 Hz, 8H, 2',6'-H), 7.20 (dd, J_o = 8.0, J_m = 2.0 Hz, 4H, 2,6-H), 7.33 (dd, J_o = 8.0, J_m = 2.0 Hz, 4H, 3,5-H). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 41.63 (t, 1C, Ar₂CH₂), 54.71 (d, 2C, Ar₃CH), 56.12 (t, 4C, ≡CCH₂), 70.09 (t, 2C, ArOCH₂Ar), 75.50 (d, 4C, ≡CH), 79.06 (s, 4C, ≡CCH₂), 114.81 (d, 4C, C-3',5'), 114.87 (d, 8C, C-3',5'), 128.20 (d, 4C, C-3,5), 129.33 (d, 4C, C-2,6), 130.47 (d, 4C, C-2',6'), 130.50 (d, 8C, C-2',6'), 135.38 (s, 2C, C-4), 137.08 (s, 2C, C-1'), 137.96 (s, 4C, C-1'), 141.39 (s, 2C, C-1), 156.32 (s, 4C, C-4'), 157.65 (s, 2C, C-4'). – FAB-MS: m/z = 929.4 [M⁺ + H], 889.4 [M⁺ – C₃H₃], 797.4 [M⁺ – C₉H₇O], 561.3 [M⁺ – 367], 367.1 [M⁺ – 561]. – IR (KBr): ν̄ [cm⁻¹] = 2060 w (C≡C), 1620 m, 1595 w, 1520 s, 1460 w (OCH₂), 1385 w, 1308 m, 1245 vs (Ar–O), 1195 s, 1130 w, 1045 s (R–O), 935 w, 845 m, 780 w, 655 m.

1,4-Bis[4-(bis[4-(2-propinyloxy)phenyl]methyl)phenoxyethyl]benzol (11b): Ausb. 564 mg (67%), farbloser Feststoff mit Schmp. 43°C, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.56 (lila). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.57 (t, J = 2.4 Hz, 4H, ≡CH), 4.66 (d, J = 2.4 Hz, 8H, ≡CCH₂), 5.04 (s, 4H, ArOCH₂Ar), 5.42 (s, 2H, Ar₃CH), 6.90 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.5 Hz, 8H, 3',5'-H), 6.91 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.5 Hz, 4H, 3',5'-H), 7.03 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.5 Hz, 4H, 2',6'-H), 7.05 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.5 Hz, 8H, 2',6'-H), 7.45 (s, 4H, 2,3,5,6-H). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 54.70 (d, 2C, Ar₃CH), 56.10 (t, 4C, ≡CCH₂), 69.96 (t, 2C, ArOCH₂Ar), 75.57 (d, 4C, ≡CH), 79.08 (s, 4C, ≡CCH₂), 114.85 (d, 4C, C-3',5'), 114.88 (d, 8C, C-3',5'), 128.01 (d, 4C, C-2,3,5,6), 130.47 (d, 4C, C-2',6'), 130.50 (d, 8C, C-2',6'), 137.17* (s, 2C, C-1'), 137.31* (s, 2C, C-1,4), 137.93 (s, 4C, C-1'), 156.31 (s, 4C, C-4'), 157.54 (s, 2C, C-4'). – FAB-MS: m/z = 839.3 [M⁺ + H], 799.3 [M⁺ – C₃H₃], 707.3 [M⁺ – C₉H₇O], 471.2 [M⁺ – 367], 367.2 [M⁺ – 471].

2,6-Bis[4-(bis[4-(2-propinyloxy)phenyl]methyl)phenoxyethyl]pyridin (11c): Ausb. 402 mg (48%), farbloser Feststoff mit Schmp. 39°C, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.53 (lila). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.54 (t, J = 2.4 Hz, 4H, ≡CH), 4.65 (d, J = 2.4 Hz, 8H, ≡CCH₂), 5.14 (s, 4H, ArOCH₂Py), 5.40 (s, 2H, Ar₃CH), 6.87 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.0 Hz, 8H, 3',5'-H), 6.90 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.0 Hz, 4H, 3',5'-H), 7.01 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.0 Hz, 4H, 2',6'-H),

7.02 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.0 Hz, 8H, 2',6'-H), 7.43 (d, J_{3,4} = 7.8 Hz, 2H, 3,5-PyH), 7.73 (t, J_{3,4} = 7.8 Hz, 1H, 4-PyH). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 54.70 (d, 2C, Ar₃CH), 56.11 (t, 4C, ≡CCH₂), 71.04 (t, 2C, ArOCH₂Py), 75.51 (d, 4C, ≡CH), 79.05 (s, 4C, ≡CCH₂), 114.86 (d, 4C, C-3',5'), 114.87 (d, 8C, C-3',5'), 120.50 (d, 2C, PyC-3,5), 130.50 (d, 8C, C-2',6'), 130.54 (d, 4C, C-2',6'), 137.37 (s, 2C, C-1'), 137.84 (d, 1C, PyC-4), 137.90 (s, 4C, C-1'), 156.33 (s, 4C, C-4'), 157.23* (s, 2C, C-4'), 157.29* (s, 2C, PyC-2,6). – FAB-MS: m/z = 840.4 [M⁺ + H], 800.3 [M⁺ – C₃H₃], 708.3 [M⁺ – C₉H₇O], 472.2 [M⁺ – 367], 367.1 [M⁺ – 472]. – IR (KBr): ν̄ [cm⁻¹] = 2160 w (C≡C), 1622 s, 1595 m, 1520 s, 1465 m, 1385 w, 1320 m, 1245 s (Ar–O), 1195 s, 1130 w, 1045 s (R–O), 938 w, 845 m, 775 w, 653 m.

C₅₇H₄₅NO₆ (840.0) Ber. N 1.67 Gef. N 1.72^[11]

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Makrobicyclen 12a–c: Eine Lösung von 2.40 g (12.0 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O in 120 ml Acetonitril und 5 ml Pyridin wird auf 60°C erwärmt. Nun werden 0.50 mmol des jeweiligen Tetrapropins **11a–c**, gelöst in 25 ml Pyridin, mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0.01 ml s⁻¹ zugeotropft (motorisch betriebene Injektionsspritzen Typ „Perfusor“ der Firma Braun/Melsungen). Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei 60°C weitergerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird filtriert und das Filtrat mit 250 ml H₂O versetzt. Der erneut ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit 250 ml H₂O gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Der trockene Feststoff wird säulenchromatographisch an 50 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Hexan/Ether/CH₂Cl₂/Diisopropylamin 20:20:1:1, v/v) getrennt.

out, out-6,18,28,35,44,51-Hexaoxadecacyclo-[21.16.16.2^{2,5}.2^{8,11}.2^{13,16}.2^{19,22}.2^{24,27}.2^{36,39}.2^{40,43}.2^{52,55}]unheptaconta-2,4,8,10,13,15,19,21,24,26,36,38,40,42,52,54,56,58,60,62,64,66,68,70-tetraosaen-30,32,46,48-tetrain (12a): Ausb. 52 mg (11%), farbloser Feststoff, Zers. >250°C, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.46 (braun). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.98 (s, 2H, Ar₂CH₂), 4.72 (s, 8H, ≡CCH₂), 5.06 (s, 4H, ArOCH₂Ar), 6.84 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.6 Hz, 4H, 3',5'-H), 6.85 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.6 Hz, 8H, 3',5'-H), 7.00 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.6 Hz, 4H, 2',6'-H), 7.01 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.6 Hz, 8H, 2',6'-H), 7.22 (dd, J_o = 8.0, J_m = 2.0 Hz, 4H, 2,6-H), 7.30 (dd, J_o = 8.0, J_m = 2.0 Hz, 4H, 3,5-H). – FAB-MS: m/z = 925.3 [M⁺ + H].

C₆₅H₄₈O₆ (925.1) Ber. C 84.39 H 5.23 Gef. C 84.06 H 5.21

out, out-6,13,23,30,39,46-Hexaoxanonacyclo-[16.16.16.2^{2,5}.2^{8,11}.2^{14,17}.2^{19,22}.2^{31,34}.2^{35,38}.2^{47,50}]tetrahexaconta-2,4,8,10,14,16,19,22,31,34,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61,63-unico-saen-25,27,41,43-tetrain (12b): Ausb. 62 mg (15%), farbloser Feststoff, Zers. >250°C, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.48 (lila). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 4.73 (s, 8H, ≡CCH₂), 5.12 (s, 4H, ArOCH₂Ar), 5.44 (s, 2H, Ar₃CH), 6.90 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.5 Hz, 8H, 3',5'-H), 6.92 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.5 Hz, 4H, 3',5'-H), 7.05 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.5 Hz, 4H, 2',6'-H), 7.07 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.5 Hz, 8H, 2',6'-H), 7.42 (s, 4H, 2,3,5,6-H). – FAB-MS: m/z = 835.3 [M⁺ + H].

C₅₈H₄₂O₆ (835.0) Ber. C 83.43 H 5.07 Gef. C 83.27 H 5.03

out, out-6,13,23,30,39,47-Hexaoxa-62-azanonacyclo-[16.16.15.2^{2,5}.2^{14,17}.2^{19,22}.2^{31,34}.2^{35,38}.2^{48,51}.2^{41,45}]tetrahexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,41,43,45(62),48,50,52,54,56,58,60,63-unico-saen-8,10,25,27-tetrain (12c): 87 mg (21%), farbloser Feststoff, Zers. >250°C, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.45 (lila). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 4.72 (s, 8H, ≡CCH₂), 5.18 (s, 4H, ArOCH₂Py), 5.43 (s, 2H, Ar₃CH), 6.88 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.0 Hz, 8H, 3',5'-H), 6.92 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.0 Hz, 4H, 3',5'-H), 7.02 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.0 Hz, 8H, 2',6'-H), 7.03 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.0 Hz, 4H,

2',6'-H), 7.40 (d, $J_{3,4} = 7.8$ Hz, 2H, 3,5-PyH), 7.74 (t, $J_{3,4} = 7.8$ Hz, 1H, 4-PyH). — FAB-MS: $m/z = 836.3$ [$M^+ + H$].

$C_{57}H_{41}NO_6$ (836.0) Ber. C 81.90 H 4.94 N 1.68

Gef. C 81.56 H 4.91 N 1.73

Röntgenstrukturanalyse von 4 · 3 BzlCN: Die Züchtung der Kristalle erfolgte durch Eindampfen einer Lösung von 4 in Phenylacetonitril. Kristalldaten: Kristalldimensionen $0.2 \times 0.3 \times 0.5$ mm; farblose Kristalle. $C_{56}H_{38}O_6 \cdot 3 C_6H_7N$, $M_r = 1158.3$ g mol⁻¹; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 12.946(3)$, $b = 17.340(5)$, $c = 27.763(6)$ Å, $\beta = 91.27(2)^\circ$, $V = 6.231(3)$ nm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.235$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.078$ mm⁻¹. Mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å) wurden 8056 unabhängige Reflexe [$2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, $h: -13 \rightarrow 13$, $k: 0 \rightarrow 18$, $l: 0 \rightarrow 29$; ω -Scans, Scanbreite $(0.80 + 0.35 \tan \theta)^\circ$] bei $T = 193$ K gemessen. 3820 Reflexe mit $|F| > 3\sigma(F)$ wurden zur Strukturlösung (direkte Methoden) und -verfeinerung (631 Parameter) verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, Phenylacetonitril isotrop mit dem Phenylring als starre Gruppe ($r_{\text{CC}} = 1.395$ Å, Winkel_{CCC} = 120°), die Wasserstoffatome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Reiter-Modell verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte auf einen R -Wert von 0.105 [$R_w = 0.097$, $\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0010 F^2$], Restelektronendichte 0.70 e/Å³ (in Phenylacetonitril). Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem Programm SHELXTL-Plus^[12] durchgeführt. Atomkoordinaten s. Tab. 3. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56254, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[1] E. Weber, I. Csöreg, B. Stensland, M. Czugler, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3297–3306, und dort zitierte Literatur.

^[2] J. Franke, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 224–225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 219–220; H. Schrage, M. Franke, F. Vögtle, E. Steckhan, *ibid.* **1986**, *98*, 335–337 bzw. **1986**, *25*, 336–337; H. Schrage, F. Vögtle, E. Steckhan, *J. Incl. Phenom.* **1988**, *6*, 157–165; vgl. auch F. Vögtle, G. Hohner, *Top. Curr. Chem.* **1978**, *74*, 1–29.

^[3] D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5544–5545.

^[4] Zu den Begriffen „Edge-to-face“-Wechselwirkung sowie „Face-to-face“- und „Edge-on“-Wechselwirkungen siehe: ^[4a] G. Karlström, P. Linse, A. Wallqvist, B. Jönsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3777–3782. — ^[4b] R. O. Gould, A. M. Gray, P. Taylor, M. D. Walkinshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5921–5927. — ^[4c] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science*, **1985**, *229*, 23–28. — ^[4d] S. K. Burley, G. A. Petsko, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7995–8001. — ^[4e] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5525–5534.

^[5] Zum Begriff „Stereologie“ siehe R. Leppkes, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 404–405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 396–398; R. Leppkes, F. Vögtle, F. Luppertz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 926–933; C. Ohm, F. Vögtle, *ibid.* **1985**, *118*, 65–72; F. Vögtle, T. Papkalla, H. Koch, M. Nieger, *ibid.* **1989**, *123*, 1097–1103.

^[6] F. Vögtle, R. Berscheid, W. Schnick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 414–416.

^[7] Die Darstellung von symmetrischen Triphenylmethanen geschieht üblicherweise durch Reduktion von Triphenylmethanolen mit Formamid: s. z.B. H. Bredereck, R. Gompper, D. Bitzer, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1139–1148, oder durch Umsetzung eines Phenols mit CCl₄ oder CHCl₃ und einer Lewisäure: s. z.B. J. E. Driver, T. F. Lai, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3009–3016.

^[8] Zur Diskussion des Einflusses des Verdrehungswinkels auf die Größe des Molekül-Hohlraums siehe H.-K. Högberg, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **1982**, *36*, 661–667.

^[9] R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1364–1366.

^[10] R. Berscheid, F. Vögtle, *Synthesis* **1992**, 58–62; R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, in Vorbereitung.

^[11] Die Elementaranalyse ergab zu hohe Kohlenstoffwerte bei annähernd korrektem Wert für Wasserstoff, ein Befund, der bei den Alkinverbindungen häufiger auftrat.

^[12] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1989**.

[1/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 3010-81-9 / 2: 603-44-1 / 3: 122035-55-6 / 4: 134513-83-0 / 4·MeCN: 134513-84-1 / 4·3 BzlCN: 140149-25-3 / 5: 115422-51-0 / 6: 18066-45-0 / 7: 140149-16-2 / 8a: 140149-17-3 / 9: 140149-18-4 / 10a: 16980-01-1 / 10b: 623-24-5 / 10c: 7703-74-4 / 11a: 140149-19-5 / 11b: 140149-20-8 / 11c: 140149-21-9 / 12a: 140149-22-0 / 12b: 140149-23-1 / 12c: 140149-24-2 / 3-Brom-1-propin: 106-96-7