

# Von vierfach funktionalisierten Cyclophanen zu rohrförmigen Molekülen

Axel Schröder, Detlef Karbach, Ralf Güther und Fritz Vögtle\*

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

Eingegangen am 23. Januar 1992

**Key Words:** Heteraphanes / Cyclophanes / Macrocycles / Tube-shaped molecules / Phanes

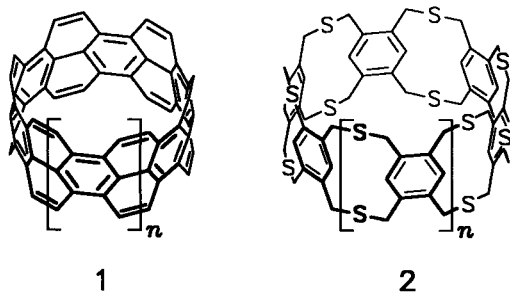
## From Fourfold Functionalized Cyclophanes to Tube-Shaped Molecules

A series of fourfold functionalized 2,11-dithia- and 2,11-diaza[3.3]cyclophanes **15–17** and **18–22**, resp., is prepared by using a new multistep-strategy starting from **7** or *m*-xylene, respectively. The cyclophanes are used to construct tube-

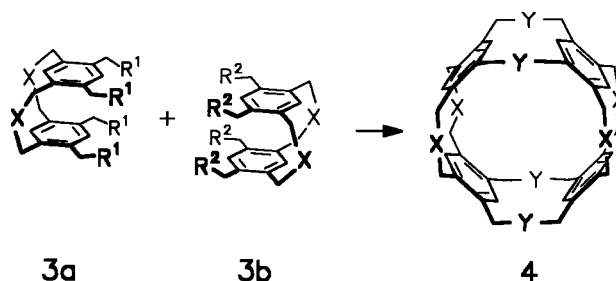
shaped molecules of type **24** by macrocyclization reactions of e. g. **21** and **22**. Macrocycle **24** turns out to be conformationally flexible.

Die Chemie der verbrückten aromatischen Verbindungen beschäftigt sich vor allem mit der elektronischen Wechselwirkung zwischen aromatischen Ringen, der Verzerrung des Molekülgerüsts durch Anlegen starker Spannung und den chiroptischen Eigenschaften der zentro- und planarchiralen oder helicalen Vertreter dieser Verbindungsklasse<sup>[1]</sup>. Mit dem Aufschwung der Supramolekularen Chemie wurde das relativ starre Gerüst der dreifach verbrückten Cyclophane immer häufiger zum Aufbau von Molekülen mit intramolekularem Hohlraum verwendet. So zugängliche Makrobicyclen können – bei geeigneter Größe, Form und Ausstattung mit funktionellen Gruppen des Hohlraums – als „(Endo-)Rezeptormoleküle“ für Ionen oder Moleküle als Gäste eingesetzt werden<sup>[2]</sup>.

Nach einer früher von uns geäußerten Feststellung ist die Synthese von rohrförmigen Molekülen wie **1**, die nicht nur aufgrund ihres stark verzerrten  $\pi$ -Systems, sondern auch durch ihre reizvolle Struktur sowie die Verwandtschaft zu Fullerenen auffallen, eine interessante Herausforderung<sup>[3]</sup>. Auf dem Weg zu solchen „molekularen Rohren“ könnten Moleküle wie **2** auf der Basis von [3.3]Metacyclophanen als Schlüsselverbindungen fungieren.



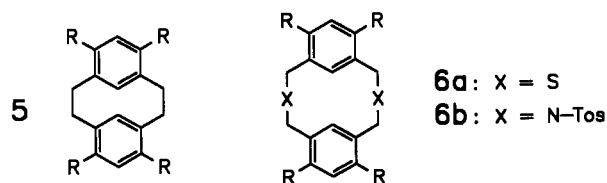
Entscheidende Voraussetzung solcher Synthesen dürfte der Zugang zu vierfach funktionalisierten Cyclophanen wie **3a, b** sein, an deren Verfügbarkeit es bisher mangelt. Ihre Darstellung auf breiter Basis und ihre anschließende Umsetzung zu ersten rohrförmigen Molekülen des daraus re-



sultierenden Typs **4** (X, Y = Heteroatome) ist daher Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## 1. Synthesen

Drei verschiedene Grundgerüste vierfach funktionalisierter Metacyclophane wurden untersucht: die [2.2]Metacyclophane **5** sowie die 2,11-Dithia[3.3]metacyclophane **6a** und die 2,11-Diaza[3.3]metacyclophane **6b**.

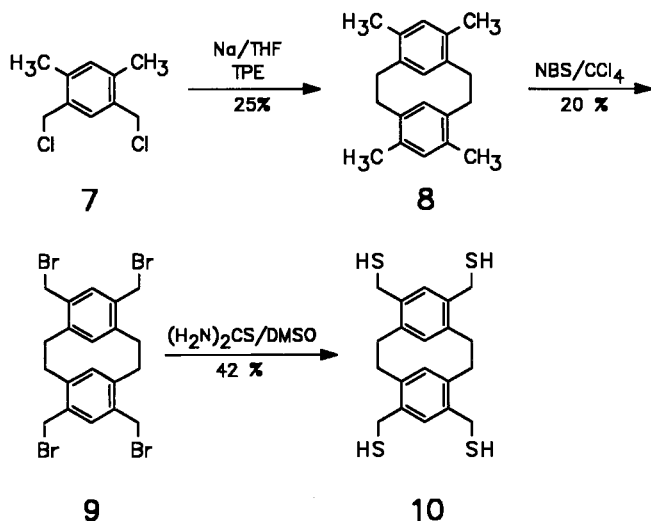


Die Vorteile der [3.3]Metacyclophane **6** liegen in der guten Zugänglichkeit und in ihrer Flexibilität mit der bevorzugten *syn*-Konformation<sup>[4]</sup>. Dagegen sollten die [2.2]Metacyclophane **5** aufgrund ihres starren stufenförmigen Gerüsts mit der bevorzugten *anti*-Konformation ungünstigere Voraussetzungen für die anschließende Cyclisierung zu rohrförmigen Molekülen bieten<sup>[1]</sup>.

### 1.1. Vierfach funktionalisierte [2.2]Metacyclophane (**5**)

[2.2]Metacyclophane werden am günstigsten durch modifizierte Wurtz-Kupplung nach der Müller-Röscheisen-Variante<sup>[5]</sup> hergestellt. Die Umsetzung von 1,5-Bis(chlormethyl)-2,4-dimethylbenzol (**7**) mit Natrium/Tetraphenylethen

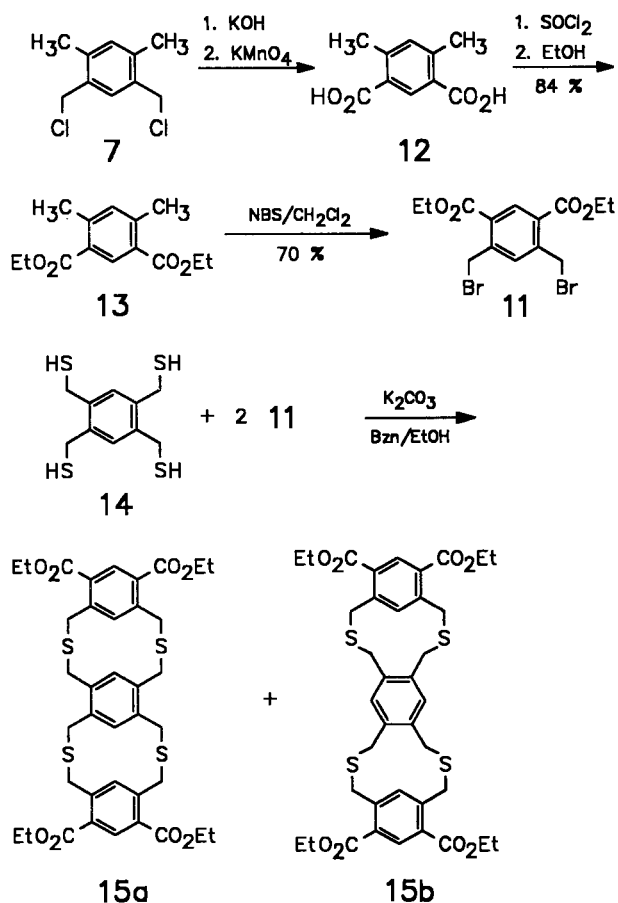
(TPE) in THF bei Raumtemperatur<sup>[6]</sup> liefert 4,6,12,14-Tetramethyl[2.2]metacyclophan (**8**); die anschließende NBS-Bromierung in Tetrachlormethan<sup>[6]</sup> führt zum Brommethylderivat **9**. Mit Hilfe der bewährten Thioharnstoff/DMSO-Methode<sup>[7]</sup> und darauffolgender alkalischer Hydrolyse läßt sich schließlich das vierfache Thiol **10** gewinnen.



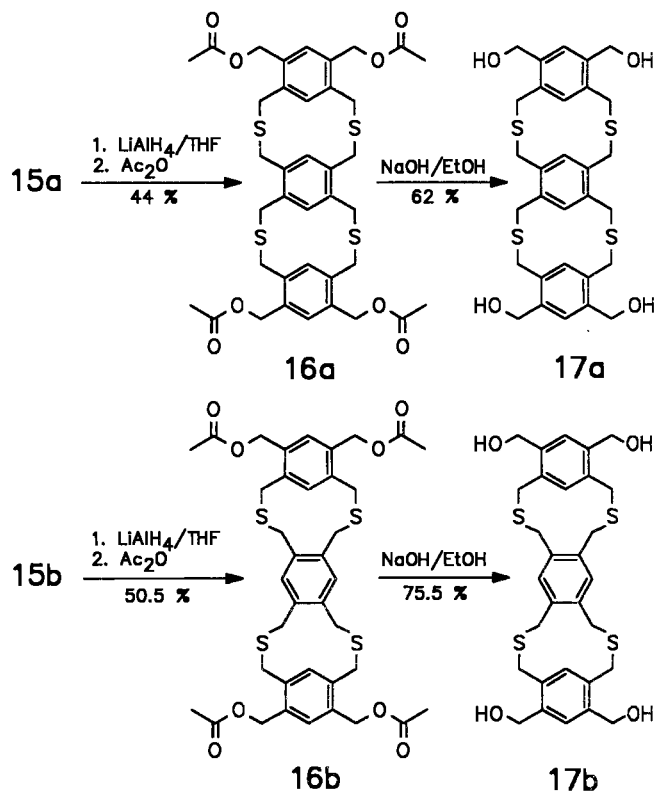
## 1.2. Vierfach funktionalisierte Dithia[3.3]metacyclophane (**6a**)

Als Synthesebausteine für Metacyclophane sind vor allem 1,3-Bis(halogenmethyl)benzol-Derivate beliebt<sup>[8]</sup>. Ihre leichte Zugänglichkeit und hohe Reaktivität machen sie zu idealen Ausgangsstoffen für die Darstellung mittelgliedriger Ringe, wie sie in Cyclophanen oft vorliegen. Da jedoch die NBS-Bromierung als Funktionalisierungsmethode aufgrund der Schwefelatome in den Brücken von **6** ausscheidet, wurde zunächst der Schlüsselbaustein **11** synthetisiert<sup>[9]</sup>, der den Zugang zu Heteraphanen<sup>[10]</sup> mit 4 Carbonsäureestergruppen eröffnet. Ausgehend von *m*-Xylol, das zweifach zu **7** chlormethyliert wird, gelangt man nach alkalischer Hydrolyse und Oxidation mit Kaliumpermanganat zu 4,6-Dimethylbenzol-1,3-dicarbonsäure (**12**), die mit der Thionylchlorid-Methode in den entsprechenden Diethylester **13** umgewandelt wird. Dessen NBS-Bromierung führt zum gewünschten Brommethylderivat **11**. Um möglichst problemlos zu einem längeren Band aus cyclophanartig aneinandergereihten Benzolringen zu gelangen, setzten wir **11** mit 0.5 Äquivalenten 1,2,4,5-Tetrakis(mercaptomethyl)benzol (**14**) um und erhielten ein 2:3-Gemisch der beiden möglichen Isomeren **15a, b**, die säulenchromatographisch getrennt werden konnten.

Da die direkte Reduktion der Estergruppen nicht zu den gewünschten benzylichen Alkoholen **17a, b** führte, wählten wir den Weg über die Acetylverbindungen **16a, b**, die wir durch Zugabe von Acetanhydrid zum Reduktionsprodukt erhielten. Die Hydrolyse von **16a, b** durch ethanolische NaOH-Lösung führte dann zu den Alkoholen **17a, b**, die durch eine extrem geringe Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln auffallen. Dies führte dazu, daß eine weitere Umsetzung zu den vierfach Halogenmethyl-substituierten



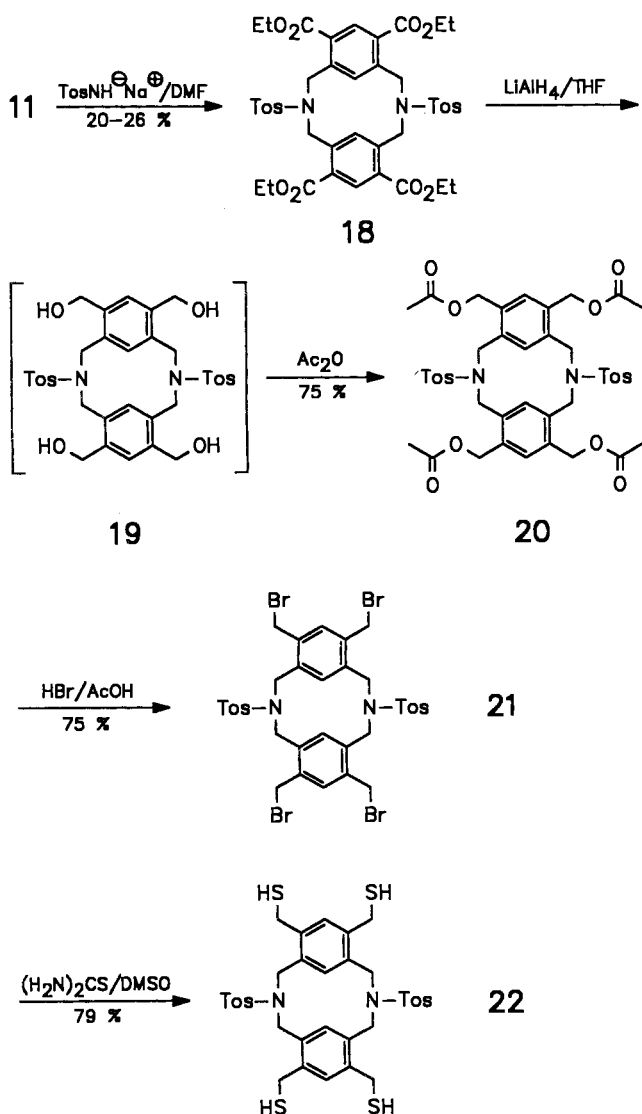
Derivaten mit einer Vielzahl von Reagenzien (z. B. PBr<sub>3</sub>, SOBr<sub>2</sub>, TMS-Br)<sup>[9]</sup> auch nach oftmaliger Variation der Reaktionsbedingungen mißlang. Verwendet man Bromwas-



serstoffsäure für die Umwandlung der Alkohole in die Halogenverbindungen, so wird das Cyclophangerüst zerstört.

### 1.3. Vierfach funktionalisierte Diaza[3.3]metacyclophane (6b)

Die Synthese dieser Metacyclophane gelingt ausgehend von **11** durch Umsetzung mit 4-Toluolsulfonamid-mononatriumsalz in DMF. Der so erhältliche Tetraester **18** wird durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion mit anschließender Zugabe von Acetanhydrid in die Acetylverbindung **20** übergeführt, die sich mit Hilfe von  $\text{HBr}$ /Eisessig in die gewünschte Brommethylverbindung **21** umwandeln läßt<sup>[11]</sup>. Durch Umsetzung mit Thioharnstoff in DMSO gelangt man zum Thiuroniumsalz, dessen alkalische Hydrolyse zum Thiol **22** führt.

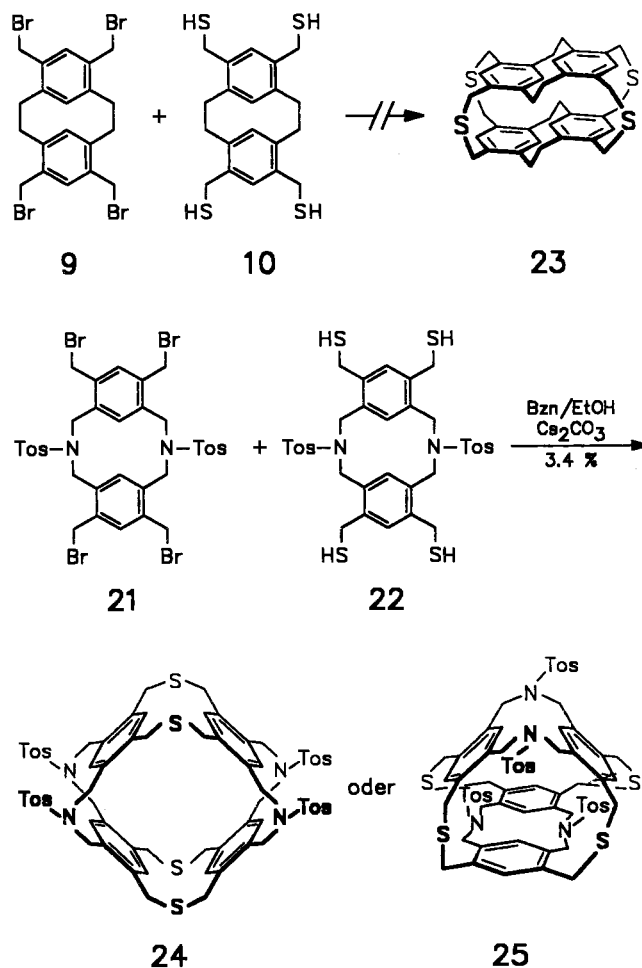


### 1.4. Makro-Cyclisierungen

Mit den Verbindungen **9**, **10**, **21** und **22** stehen nun geeignete vierfach funktionalisierte Cyclophane zur Verfügung, die in Cyclisierungsreaktionen miteinander umgesetzt werden können. Die Reaktionen wurden jeweils unter Verdünnungsbedingungen<sup>[12]</sup> in Benzol/Ethanol unter Aus-

nutzung des „Caesium-Effekts“<sup>[13]</sup> ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als Hilfsbase) durchgeführt. Die Verbindungen **9** und **10** bildeten dabei jedoch nicht in der von uns gewünschten Weise das Produkt **23**, was wir auf das starre Grundgerüst der [2.2]Metacyclophane zurückführen. Diese geringe Flexibilität könnte im Reaktionsprodukt **23** zu einer beträchtlichen abstoßenden Wechselwirkung zwischen den aromatischen Einheiten führen.

Im Gegensatz dazu sind die Diaza[3.3]metacyclophane **21** und **22** konformativ beweglicher, was man schon anhand der Verbreiterung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die Brücken-Methylengruppen erkennen kann. Zudem zeigt die Röntgenstrukturanalyse von **18**<sup>[11]</sup>, daß Diaza[3.3]metacyclophane bevorzugt in der für die Cyclisierung günstigen *syn*-Konformation vorliegen. Daher sollten die funktionellen Gruppen von **21** und **22** eine günstige Präorganisation für die Cyclisierungsreaktion aufweisen (Prinzip der starren Gruppen<sup>[14]</sup>). Wie wir nach Aufarbeitung des Ansatzes mittels HPLC feststellten, bildet sich von den beiden möglichen Isomeren **24** und **25**, die sich nur durch die Orientierung der beiden „Molekülhälften“ (parallel oder gekreuzt) voneinander unterscheiden, lediglich eines. Da aufgrund mangelnder Kristallqualität<sup>[15]</sup> eine Zuordnung durch Röntgenstrukturanalyse nicht getroffen werden konnte, führten wir NMR-spektroskopische Untersuchungen durch, um die Struktur der isolierten Verbindung zu bestimmen.



## 2. NMR-spektroskopische Untersuchungen

In Analogie zu anderen Cyclophanen weist die erhaltene Verbindung **24** oder **25** stereochemische Besonderheiten auf. So zeigt das bei Raumtemperatur und 90 MHz aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stark verbreitete Signale, während sie im 200- und 400-MHz-Spektrum wesentlich schärfer sind und jeweils doppelt auftreten. Aus diesen Beobachtungen läßt sich ableiten, daß die intramolekulare Beweglichkeit des vorliegenden Moleküls behindert ist, was zur Verbreiterung der NMR-Signale führt. Nimmt man das 90-MHz-Spektrum dagegen bei höheren Temperaturen auf, so verschärfen sich die Signale zunehmend, und man erhält bei ca. 160°C ein signalarmes Spektrum. Anhand dieses Hochtemperaturspektrums kann jedoch nicht zwischen den möglichen Strukturen **24** (parallele [3.3]Cyclophan-Einheiten) und **25** (gekreuzte [3.3]Cyclophan-Einheiten) unterschieden werden, da beide eine ähnlich hohe Symmetrie aufweisen. Für die Zuordnung bietet sich jedoch das 400-MHz-Spektrum an, in dem das extrem tieffeldverschobene Signal aromatischer Protonen bei  $\delta = 8.75$  auffällt. Dieses Signal veranlaßt uns, der isolierten Verbindung die Struktur **24** zuzuschreiben, wobei wir vor allem den Einfluß der magnetischen Anisotropie der benachbarten Benzolringe<sup>[16]</sup> und Vergleiche mit bekannten Cyclophanen<sup>[17,18]</sup> berücksichtigten. Bei der Betrachtung des zweiten möglichen Isomers **25** stellt man fest, daß ein Verschiebungswert von  $\delta = 8.75$  für sämtliche Protonen der Benzolringe unwahrscheinlich ist.

### Schlußfolgerung

Die vorliegende Arbeit stellt ein erstes Beispiel für die Synthese rohrförmiger Moleküle vor. Solche mit längerer und weiterer Rohrform gehören zu den in Zukunft anzustrebenden Zielen. Die angewandte Strategie bietet im Prinzip den Vorteil, daß die in Benzylstellung befindlichen Heteroatome nach bewährten Methoden entfernbar sind, womit rohrförmige Kohlenwasserstoffe des Typs **1** prinzipiell erreichbar sein sollten.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. —  $^1\text{H}$ -NMR: Varian EM-360 (60 MHz), Bruker WH 90 (90 MHz), WH 200 (200 MHz), WM 250 (250 MHz), WH 400 (400 MHz). —  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WH 90 (22.6 MHz), WH 200 (50.3 MHz), WM 250 (62.9 MHz), WH 400 (100.6 MHz). — MS: A.E.I. MS-30, MS-50, FAB-MS Concept-1H. — IR: Unicam SP-1100. — CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

**4,6-Dimethylbenzol-1,3-dicarbonsäure (12):** Zu einer Lösung von 55 g (1.0 mol) KOH in 2.5 l Wasser gibt man 50.75 g (0.25 mol) **7** und erhitzt unter Rückfluß, bis sich das Edukt fast vollständig gelöst hat (4–5 h). Dann läßt man abkühlen und trägt nach und nach 105 g (0.66 mol)  $\text{KMnO}_4$  ein, wobei sich die Lösung unter langsamem Erwärmen zunächst grün, dann durch das ausfallende  $\text{MnO}_2$  braun färbt. Nach vollständiger Zugabe des Oxidationsmittels sollte die Lösung eine Violettfärbung aufweisen. Man läßt ca. 12 h stehen, entfärbt die eventuell noch violette oder grüne Lösung mit Formalin, filtriert das ausgefallene  $\text{MnO}_2$  ab und säuert das Filtrat mit konz. HCl bis pH 1 an, wobei ein farbloser Feststoff

ausfällt, den man abfiltriert, mit Wasser wäscht und trocknet. Man kristallisiert aus Ethanol um und trocknet das Produkt im Exsikkator mit  $\text{P}_2\text{O}_{10}$ : 34.2 g (70.5%) feine farblose Nadeln mit Schmp. 296–298°C (Lit.<sup>[19]</sup> > 320°C). —  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.5$  (Ar- $\text{CH}_3$ , Signal liegt unter dem des Lösungsmittels), 7.15 (s, 1H, Ar-H), 8.30 (s, 1H, Ar-H), 12.8 (br, 2H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ).

**4,6-Dimethylbenzol-1,3-dicarbonsäure-diethylester (13):** 34 g (0.175 mol) **12**, 40 ml (0.55 mol) Thionylchlorid und 2 Tropfen DMF werden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsschluß erhitzt, bis sich die Säure vollständig gelöst hat. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert. Zum Rückstand gibt man unter Eiskühlung ca. 50 ml Ethanol, wobei sich das Gemisch unter Gasentwicklung langsam erwärmt. Nachdem sich das Säurechlorid aufgelöst hat, erhitzt man noch wenige min unter Rückfluß, destilliert den überschüssigen Alkohol i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Methanol um: 36.8 g (84%) farblose Kristalle mit Schmp. 60–61°C,  $R_f = 0.66$  (Kieselgel, Essigester/Cyclohexan 2:1). —  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$ ):  $\delta = 1.40$  (t, 6H, Ester- $\text{CH}_3$ ,  $J = 7$  Hz), 2.55 (s, 6H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.35 (q, 4H, Ester- $\text{CH}_2$ ,  $J = 7$  Hz), 7.05 (s, 1H, Ar-H), 8.45 (s, 1H, Ar-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 250 (40)  $[\text{M}^+]$ , 205 (100)  $[\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5]$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3030$   $\text{cm}^{-1}$ , 2970, 1735, 1620, 1460, 1380, 1120, 1060, 1040, 940, 885, 780, 680.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (250.3) Ber. C 67.18 H 7.25 Gef. C 66.87 H 7.49

**4,6-Bis(brommethyl)benzol-1,3-dicarbonsäure-diethylester (11):** 2.00 g (8 mmol) **13**, 2.00 g (11 mol) NBS und eine Spatelspitze AIBN werden in 25 ml Dichlormethan mittels einer 200-W-Photolampe 2–3 h unter Rückfluß erhitzt. Man gibt nochmals 1.30 g (7.4 mmol) NBS hinzu und bestrahlt weitere 2–3 h unter Rückfluß. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der ölige Rückstand in 30 ml Tetrachlormethan aufgenommen, die Lösung zuerst mit verd.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, dann mit Wasser gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert aus Cyclohexan um: 2.13 g (70%) farblose Nadeln mit Schmp. 78–80°C,  $R_f = 0.41$  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3/\text{Cyclohexan}$  2:1). —  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$ ):  $\delta = 1.40$  (t, 6H, Ester- $\text{CH}_3$ ,  $J = 7$  Hz), 4.40 (q, 4H, Ester- $\text{CH}_2$ ,  $J = 7$  Hz), 4.90 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7.50 (s, 1H, Ar-H), 8.50 (s, 1H, Ar-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 408 (17)  $[\text{M}^+]$ , 363 (27)  $[\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5]$ , 299 (100)  $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3020$   $\text{cm}^{-1}$ , 2980, 1740, 1370, 1305, 1240, 1160, 1120, 1060, 950, 880, 760, 605.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$  (408.1) Ber. C 41.21 H 3.95 Gef. C 40.70 H 4.00

**5,7,23,25-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-2,11,20,29-tetrathia[3.3]-(1,3)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)benzeno<3>phan (15a) und 5,7,23,25-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-2,11,20,29-tetrathia[3.3](1,3)-(1,2)[3.3](4,5)(1,3)benzeno<3>phan (15b):** Zu 1 l Benzol/Ethanol (1:1) gibt man 2.03 g (5 mmol) **11**, 0.66 g (2.5 mmol) **14** und 1.38 g (10 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und rührt bei Raumtemp. 2 d (die zunächst klare überstehende Lösung trübt sich dabei nach einigen Stunden). Anschließend destilliert man das Lösungsmittelgemisch i. Vak. ab und kocht den verbleibenden Rückstand mit 500 ml Dichlormethan aus. Man filtriert das Ungelöste ab und dampft das Filtrat zur Trockene ein. Der erhaltene gelbliche Feststoff wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/Essigester 50:1) gereinigt, wobei man 2 Fraktionen ( $R_f = 0.38$  bzw. 0.21) erhält. Zuerst wird das *o/m*-Cyclophan **15b** eluiert, dann das *m/m*-Cyclophan **15a**. Man kristallisiert jeweils aus Toluol um.

**15a:** Ausb. 0.34 g (18%), Schmp. 209–211°C,  $R_f = 0.21$  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3/\text{Essigester}$  50:1). —  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (t, 12, Ester- $\text{CH}_3$ ,  $J = 7$  Hz), 3.82 (s, 8H, Ar- $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4.02 (s, 8H, Ar- $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4.27 (q, 8H, Ester- $\text{CH}_2$ ,  $J = 7$  Hz), 6.56 (s, 2H, Ar-H), 6.93 (s, 2H, Ar-H), 7.78 (s, 2H, Ar-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta = 14.46$  ( $\text{CH}_3$ ), 36.37 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ), 37.74

(CH<sub>2</sub>S), 61.67 (OCH<sub>2</sub>), 128.53 (Ar-C), 133.47 (Ar-CH), 133.66 (Ar-C), 135.78 (Ar-CH), 136.13 (Ar-CH), 142.81 (Ar-C), 167.00 (Ester-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 754 (66.5) [M<sup>+</sup>], 709 (15) [M<sup>+</sup> - OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 473 (45). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3020 cm<sup>-1</sup>, 2970, 1730, 1620, 1430, 1370, 1300, 1250, 1190, 1120, 1050, 790, 765, 720.

C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> Ber. 754.1763 Gef. 754.1788 (MS)  
Ber. C 60.45 H 5.61 Gef. C 59.80 H 5.35

**15b**: Ausb. 0.49 g (26.5%), Schmp. 250–252°C, *R*<sub>f</sub> = 0.38 (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/Essigester 50:1). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.38 (t, 12H, Ester-CH<sub>3</sub>, *J* = 7 Hz), 3.33 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S), 4.06 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S), 4.38 (q, 8H, Ester-CH<sub>2</sub>, *J* = 7 Hz), 6.38 (s, 2H, Ar-H), 8.03 (s, 2H, Ar-H), 8.48 (s, 2H, Ar-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 14.47 (CH<sub>3</sub>), 29.10 (CH<sub>2</sub>S), 33.69 (CH<sub>2</sub>S), 61.77 (OCH<sub>2</sub>), 128.17 (Ar-C), 130.56 (Ar-CH), 134.83 (Ar-C), 135.45 (Ar-CH), 136.85 (Ar-CH), 142.85 (Ar-C), 166.09 (Ester-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 754 (17) [M<sup>+</sup>], 709 (5) [M<sup>+</sup> - OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 473 (100). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3020 cm<sup>-1</sup>, 2970, 1730, 1700, 1620, 1440, 1405, 1300, 1250, 1200, 1150, 1120, 1055, 925, 800, 735.

C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> Ber. 754.1763 Gef. 754.1773 (MS)  
Ber. C 60.45 H 5.61 Gef. C 59.91 H 5.31

**5,7,23,25-Tetrakis(acetoxymethyl)-2,11,20,29-tetrathia[3.3]-(1,3)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)benzeno<3>phan (16a)**: Zu einer Suspension von 0.50 g (13 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 100 ml wasserfreiem THF tropft man unter Schutzgas bei Raumtemp. eine Suspension von 1.90 g (2.5 mmol) **15a** in 100 ml wasserfreiem THF so, daß das Reaktionsgemisch gerade nicht siedet. Man läßt 1 h bei Raumtemp. rühren und erhitzt noch 2 h unter Rückfluß. Zu der abgekühlten Lösung gibt man nun tropfenweise 5 ml (53 mmol) Acetanhydrid (heftige Reaktion!) und erhitzt anschließend weitere 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gibt man verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis pH 1–2 zu und destilliert das organische Lösungsmittel i. Vak. ab. Die verbleibende wäßrige Lösung wird mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und reinigt den farblosen Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Chloroform/Essigester 10:1; *R*<sub>f</sub> = 0.41). Das erhaltene Produkt wird aus Toluol umkristallisiert: 0.83 g (44%), farbloses Pulver mit Schmp. 233–235°C, *R*<sub>f</sub> = 0.41 (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/Essigester 10:1). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.05 (s, 12H, COCH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S), 3.92 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S), 5.07 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>O), 6.56 (s, 2H, Ar-H), 6.74 (s, 2H, Ar-H), 6.95 (s, 2H, Ar-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 21.22 (CH<sub>3</sub>), 36.35 (br, 2C, CH<sub>2</sub>S), 63.53 (OCH<sub>2</sub>), 130.42 (Ar-CH), 133.17 (Ar-C), 133.54 (Ar-C), 135.17 (Ar-CH), 135.37 (Ar-C), 136.07 (Ar-CH), 171.09 (Ester-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 754 (25) [M<sup>+</sup>], 709 (2) [M<sup>+</sup> - OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 473 (25). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3020 cm<sup>-1</sup>, 2970, 1755, 1390, 1250, 1095, 1065, 1040, 975, 940, 895, 610.

C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (755.0) Ber. C 60.45 H 5.61 Gef. C 59.75 H 5.45

**5,7,23,25-Tetrakis(acetoxymethyl)-2,11,20,29-tetrathia[3.3]-(1,3)(1,2)[3.3](4,5)(1,3)benzeno<3>phan (16b)**: Reaktionsführung, Aufarbeitung und Ansatzgröße sind analog der Darstellung von **16a**. Man erhält 1.09 g farbloses Rohprodukt, dessen Reinheit nach Umkristallisation aus Toluol für die weiteren Umsetzungen ausreichend ist; farbloses Pulver, Ausb. 0.96 g (50.5%), Schmp. 250–251°C, *R*<sub>f</sub> = 0.58 (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/Essigester 10:1). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.07 (s, 12H, COCH<sub>3</sub>), 3.20 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S), 3.66 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S), 5.27 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>O), 6.09 (s, 2H, Ar-H), 7.36 (s, 2H, Ar-H), 8.19 (s, 2H, Ar-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 21.14 (CH<sub>3</sub>), 28.72 (CH<sub>2</sub>S), 31.87 (CH<sub>2</sub>S), 63.18 (OCH<sub>2</sub>), 130.22 (Ar-CH), 131.20 (Ar-CH), 133.92 (Ar-C),

134.97 (Ar-C), 134.99 (Ar-CH), 135.25 (Ar-CH), 170.93 (Ester-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 754 (2) [M<sup>+</sup>], 709 (5) [M<sup>+</sup> - OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 473 (70). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3020 cm<sup>-1</sup>, 2970, 1730, 1620, 1430, 1370, 1300, 1250, 1190, 1120, 1055, 910, 790, 765, 725.

**5,7,23,25-Tetrakis(hydroxymethyl)-2,11,20,29-tetrathia[3.3]-(1,3)(1,2)[3.3](4,5)(1,3)benzeno<3>phan (17b)**: Zu einer Suspension von 0.76 g (1 mmol) **16b** in 200 ml Ethanol gibt man eine Lösung von 0.50 g (12.5 mmol) NaOH in 100 ml Ethanol und erhitzt das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluß. Man läßt abkühlen, bringt die Lösung mit konz. HCl auf einen schwach sauren pH-Wert und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit Wasser und etwas Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält ein schwach bräunliches Pulver, das in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie nicht weiter gereinigt werden kann. Ausb. 0.44 g Rohprodukt (75.5%) Schmp. Zers. > 300°C. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 3.30 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S), 3.78 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S), 4.74 (d, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>OH, *J* = 5 Hz), 5.20 (t, 4H, OH, *J* = 5 Hz), 6.22 (s, 2H, Ar-H), 7.48 (s, 2H, Ar-H), 8.01 (s, 2H, Ar-H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 586 (1) [M<sup>+</sup>]. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3150–3700 cm<sup>-1</sup>, 3020, 3010, 2970, 2930, 1450, 1315, 1235, 1030, 1020, 1000, 940, 905, 680.

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> Ber. 586.1340 Gef. 586.1335 (MS)

**5,7,23,25-Tetrakis(hydroxymethyl)-2,11,20,29-tetrathia[3.3]-(1,3)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)benzeno<3>phan (17a)**: Reaktionsführung, Aufarbeitung und Ansatzgröße sind analog der Darstellung von **17b**. Man erhält 0.36 g bräunliches Pulver als Rohprodukt, das ebenfalls nicht weiter gereinigt werden kann. Ausb. 0.36 g Rohprodukt (62%), Schmp. Zers. > 300°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 3.45 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S), 3.80 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S), 4.45 (d, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>OH, *J* = 5 Hz), 4.90 (t, 4H, OH, *J* = 5 Hz), 6.85 (s, 2H, Ar-H), 6.90 (s, 2H, Ar-H), 7.10 (s, 2H, Ar-H).

**4,6,12,14-Tetramethyl[2.2]metacyclophan (8)**<sup>[6]</sup>: Zu einer Aufschlämmung von 16 g (0.7 mol) Natriumpulver<sup>[20]</sup> in 100 ml wasserfreiem THF gibt man unter Schutzgas 3.6 g (10.8 mmol) Tetraphenylethen. Man rührt bei Raumtemp., bis die tiefe Rotfärbung der Lösung die Bildung des Tetraphenylethandinitium-Komplexes anzeigt, gibt dann weitere 100 ml wasserfreies THF zu und rührt noch 1/2 h nach. Nun wird bei Raumtemp. eine Lösung von 32.5 g (0.16 mol) **7** in 100 ml wasserfreiem THF so zugetropft, daß die dunkelrote Fäbe des Komplexes immer erhalten bleibt (3 d). Man dekantiert von überschüssigen Natriumresten und entfärbt die Lösung mit etwas Methanol. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 300 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird dreimal mit Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedunstet. Der erhaltene farblose Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan, *R*<sub>f</sub> = 0.35) gereinigt und aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (25%), Schmp. 203–204°C (Lit.<sup>[18]</sup> 205–206°C), *R*<sub>f</sub> = 0.35 (Kieselgel, *n*-Hexan). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>):  $\delta$  = 1.76 (d, 4H, Ar-CH<sub>2</sub><sub>ax</sub>, *J* = 9 Hz), 2.30 (s, 12H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.22 (d, 4H, Ar-CH<sub>2</sub><sub>eq</sub>, *J* = 9 Hz), 4.20 (s, 2H, Ar-H), 6.98 (s, 2H, Ar-H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 18.81 (CH<sub>3</sub>), 35.17 (–CH<sub>2</sub>–), 131.80 (Ar-C), 132.63 (Ar-C), 134.38 (Ar-C), 137.25 (Ar-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 264 (65) [M<sup>+</sup>]. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3040 cm<sup>-1</sup>, 3000, 2970, 2900, 1510, 1470, 1450, 1380, 1190, 870.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub> Ber. 264.1878 Gef. 264.1878 (MS)  
Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 91.12 H 9.35

**4,6,12,14-Tetrakis(bromomethyl)[2.2]metacyclophan (9)**<sup>[6]</sup>: Eine Lösung von 1.00 g (3.78 mmol) **8** in 200 ml wasserfreiem Tetrachlormethan wird mit einer 500-W-Photolampe zum Sieden erhitzt. Man gibt nun portionsweise während 1 h ein Gemisch aus 2.80 g (16

mmol) NBS und 0.10 g AIBN hinzu. Man bestrahlt weitere 3 h, filtriert dann heiß ab und extrahiert den Rückstand mehrfach mit heißem Tetrachlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden i. Vak. eingengt, der Rückstand wird mit 50 ml Aceton kurz aufgekocht und dann abfiltriert; hellbrauner Feststoff, Ausb. 0.45 g (20%) [Lit.<sup>[5]</sup> 23%], Schmp. 263–264°C [Lit.<sup>[5]</sup> 264°C]. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.20 (d, 4H, Ar-CH<sub>2ax</sub>), 3.45 (d, 4H, Ar-CH<sub>2eq</sub>), 4.30 (s, 2H, Ar-H), 4.50 (s, 8H, CH<sub>2</sub>Br), 7.30 (s, 2H, Ar-H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO): 31.06 (CH<sub>2</sub>Br), 34.64 (Ar-CH<sub>2</sub>), 132.26 (Ar-C), 133.12 (Ar-C), 137.63 (Ar-C), 137.98 (Ar-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 576 (45) [M<sup>+</sup>]. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3030 cm<sup>-1</sup>, 2990, 2970, 1460, 1440, 1260, 1230, 1185, 1090, 985, 800, 605, 555, 515, 450.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>4</sub> (580.0) Ber. C 41.42 H 3.48 Gef. C 40.66 H 3.24

**4,6,12,14-Tetrakis(mercaptomethyl)[2.2]metacyclophan (10):** Eine Lösung von 1.16 g (2 mmol) **9** in 50 ml DMSO wird mit 0.61 g (8 mmol) Thioharnstoff versetzt und 1 d bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 0–5°C gekühlt und mit 50 ml 10proz. NaOH versetzt. Die Lösung färbt sich dunkel, und man rührt noch 1 h bei 0–5°C. Bei gleicher Temp. gibt man anschließend halbkonz. HCl hinzu, bis bei pH 1–2 ein dunkelgelber Feststoff ausfällt. Man filtriert ab, löst den Rückstand in 2 N NaOH und fällt ihn mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder aus. Man filtriert erneut, nimmt den Rückstand in 300 ml Chloroform auf, trennt vom Ungelösten ab und trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der erhaltene gelbe Feststoff durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Chloroform) gereinigt. Ausb. 0.33 g (42%), Schmp. 209–211°C, *R<sub>f</sub>* = 0.53 (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>): δ = 1.82 (t, 4H, SH, *J* = 7 Hz), 2.08 (d, 4H, Ar-CH<sub>2ax</sub>, *J* = 10 Hz), 3.42 (d, 4H, Ar-CH<sub>2eq</sub>, *J* = 10 Hz), 3.80 (m, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S, *J* = 7 Hz), 4.32 (s, 2H, Ar-H), 7.21 (s, 2H, Ar-H). — <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.07 (CH<sub>2</sub>SH), 35.76 (Ar-CH<sub>2</sub>), 129.95 (Ar-C), 135.22 (Ar-C), 136.58 (Ar-C), 138.67 (Ar-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 392 (12) [M<sup>+</sup>], 358 (10) [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>S], 324 (13) [M<sup>+</sup> – 2 H<sub>2</sub>S]. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3050 cm<sup>-1</sup>, 2980, 2900, 2560, 1510, 1465, 1250, 1220, 1190, 1120, 990, 895, 750, 680, 570, 530.

**5,7,14,16-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-2,11-ditosyl-2,11-diaza[3.3]metacyclophan (18)<sup>[11]</sup>:** Zu einer Lösung von 0.97 g (5 mmol) 4-Toluolsulfonamid-mononatriumsalz in 100 ml DMF tropft man bei 80°C unter Schutzgas eine Lösung von 2.04 g (5 mmol) **11** in 10 ml DMF. Dann gibt man 0.97 g (5 mmol) 4-Toluolsulfonsäure-mononatriumsalz hinzu und rührt weitere 4 h bei 80°C. Man läßt ca. 12 h stehen, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt den öligen Rückstand in Trichlormethan auf. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.55 g (26%) [Lit.<sup>[8]</sup> 30%], Schmp. 226–227°C [Lit.<sup>[8]</sup> 227°C], *R<sub>f</sub>* = 0.75 (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 20:1). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.29 (t, 12H, Ester-CH<sub>3</sub>, *J* = 7 Hz), 2.46 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 4.22 (q, 8H, Ester-CH<sub>2</sub>, *J* = 7 Hz), 4.82 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>N), 7.39 (d, 4H, Ar-H, *J* = 9 Hz), 7.87 (s, 2H, Ar-H), 7.90 (d, 4H, Ar-H, *J* = 9 Hz), 8.24 (s, 2H, Ar-H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.13 (CH<sub>3</sub>), 21.60 (CH<sub>3</sub>), 50.52 (–CH<sub>2</sub>–), 61.30 (–CH<sub>2</sub>–), 127.46 (Ar-CH), 127.85 (Ar-C), 130.16 (Ar-CH), 131.62 (Ar-CH), 135.87 (Ar-CH), 136.00 (Ar-C), 140.94 (Ar-C), 143.76 (Ar-C), 165.80 (Ester-C). — MS (FAB): *m/z* (%) = 835.2 (100) [(M + H)<sup>+</sup>]. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3010 cm<sup>-1</sup>, 1735, 1365, 1300, 1245, 1185, 1140, 1110, 1080, 1055, 970, 900, 825, 780, 670, 575, 555.

C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (834.95) Ber. C 60.42 H 5.55 N 3.36  
Gef. C 60.19 H 5.45 N 3.47

**5,7,14,16-Tetrakis(acetoxymethyl)-2,11-ditosyl-2,11-diaza[3.3]metacyclophan (20)<sup>[11]</sup>:** Zu einer Suspension von 1.90 g (50 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 250 ml wasserfreiem THF tropft man unter Schutzgas bei Raumtemp. eine Lösung von 7.51 g (9 mmol) **18** in 150 ml wasserfreiem THF. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp. und erhitzt dann 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gibt man vorsichtig 10 ml (106 mmol) Acetanhydrid hinzu und erhitzt nochmals 2 h unter Rückfluß. Man hydrolysiert unter Eiskühlung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und destilliert das organische Lösungsmittel i. Vak. ab. Die verbleibende wäßrige Lösung wird nun mit Trichlormethan extrahiert und die organische Phase zuerst mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 5.65 g (75%) [Lit.<sup>[8]</sup> 62%], Schmp. 217–218°C [Lit.<sup>[8]</sup> 218°C], *R<sub>f</sub>* = 0.79 (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 10:1). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.07 (s, 12H, COCH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.1–4.8 (br, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>N), 5.01 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>CO), 6.82 (s, 2H, Ar-H), 7.28 (s, 2H, Ar-H), 7.43 (d, 4H, Ar-H, *J* = 9 Hz), 7.79 (d, 4H, Ar-H, *J* = 9 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.90 (CH<sub>3</sub>), 21.56 (CH<sub>3</sub>), 50.38 (–CH<sub>2</sub>–), 62.80 (–CH<sub>2</sub>–), 127.32 (Ar-CH), 130.14 (br, 2C, Ar-CH), 132.69 (Ar-CH), 134.13 (br, 2C, Ar-CH), 137.02 (Ar-C), 144.22 (Ar-C), 170.51 (Ester-C). — MS (FAB): *m/z* (%) = 835 (100) [(M + H)<sup>+</sup>]. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2900, 1760, 1360, 1250, 1190, 1110, 1050, 900, 830, 665, 560.

**5,7,14,16-Tetrakis(bromomethyl)-2,11-ditosyl-2,11-diaza[3.3]metacyclophan (21)<sup>[8]</sup>:** 3.34 g (4 mmol) **20** werden in 50 ml einer 32proz. Lösung von HBr in Eisessig gelöst und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Das ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit Wasser, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Man trocknet den hellbraunen Feststoff, kristallisiert aus Benzol um und erhält 2.75 g (75%) [Lit.<sup>[8]</sup> 60%] farblose Kristalle mit Schmp. 146–148°C, *R<sub>f</sub>* = 0.69 (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.45 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 4.0–5.4 (br, 16H, Ar-CH<sub>2</sub>), 7.07 (s, 2H, Ar-H), 7.30–7.45 (br, 2H, Ar-H), 7.51 (d, 4H, Ar-H, *J* = 9 Hz), 7.87 (d, 4H, Ar-H, *J* = 9 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR (22.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.69 (CH<sub>3</sub>), 29.88 (–CH<sub>2</sub>–), 52.69 (–CH<sub>2</sub>–), 127.56 (Ar-CH), 130.38 (Ar-CH), 132.74 (Ar-CH), 133.06 (Ar-CH), 134.36 (Ar-C), 136.43 (Ar-C), 137.92 (Ar-C), 144.52 (Ar-C). — MS (FAB): *m/z* (%) = 918.8 (2) [(M + H)<sup>+</sup>]. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2970 cm<sup>-1</sup>, 2900, 1350, 1185, 1110, 890, 830, 665, 620, 560.

**5,7,14,16-Tetrakis(mercaptomethyl)-2,11-ditosyl-2,11-diaza[3.3]metacyclophan (22):** Eine Lösung von 2.30 g (2.5 mmol) **21** in 50 ml DMSO wird mit 0.76 g (10 mmol) Thioharnstoff versetzt. Man rührt 1 d bei Raumtemp., kühlt die Lösung auf 0–5°C, gibt langsam 50 ml 10proz. NaOH zu und rührt noch 1 h nach. Anschließend gibt man bei 0–5°C halbkonz. HCl bis pH 1–2 zu, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Man filtriert ab, wäscht mit etwas Wasser nach und löst den Feststoff in 1 N NaOH auf. Er wird dann mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder ausgefällt, abfiltriert und in Trichlormethan gelöst. Nach dem Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Man erhält ein schwach gelbes Pulver, das ohne weitere Reinigung verwendet wird. Ausb. 1.44 g (79%). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>): δ = 1.65 (t, 4H, SH, *J* = 7 Hz), 2.45 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.70 (d, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>S, *J* = 7 Hz), 3.5–5.1 (br, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>N), 6.70 (s, 2H, Ar-H), 7.05 (s, 2H, Ar-H), 7.40 (d, 4H, Ar-H, *J* = 9 Hz), 7.80 (d, 4H, Ar-H, *J* = 9 Hz). — MS (FAB): *m/z* (%) = 731.1 [(M + H)<sup>+</sup>].

**20,29,44,47-Tetrakis(4-tolylsulfonyl)-2,11,32,41-tetrathia-20,29,44,47-tetraaza[3.3](1,3)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)[3.3](4,6)-(1,3)[3.3](4,6)(4,6)benzeno<4>phan (24):** Zu einer Suspension von 1.31 g (4 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 1 l siedenden Benzol/Ethanol (1:1) tropft

man unter starkem Rühren synchron über einen Zeitraum von 8 h je eine Lösung von 0.92 g (1 mmol) **21** in 250 ml Benzol/DMF/Ethanol (2:2:1) und 0.73 g (1 mmol) **22** in 250 ml Benzol/DMF/Ethanol (2:1:2). Man erhitzt noch 1 weitere h unter Rückfluß und destilliert dann das Lösungsmittelgemisch i. Vak. ab. Der gelbe Rückstand wird mit 500 ml heißem Dichlormethan aufgenommen und die Lösung heiß filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der zurückbleibende schwach gelbe Feststoff durch Flash-Säulenchromatographie an einer Kieselgelsäule (Eluent: Chloroform/Essigester 2:1) vorgereinigt. Das gewünschte Produkt wird schließlich durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung des Rohprodukts in Dichlormethan als farblose Kristalle oder durch HPLC-Chromatographie an einer semipräparativen Nucleosil-CN-Phase (Eluent: Acetonitril/Dichlormethan 1:1) als farbloses Pulver erhalten. Ausb. 45 mg (3.4%), Schmp. Zers. >280°C,  $R_f$  = 0.70 (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/Essigester 2:1). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C): δ = 2.45 (s, 12H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.0–3.4 (br, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 3.23 (d, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $J$  = 14.5 Hz), 3.65 (d, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $J$  = 14.5 Hz), 3.84 (d, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $J$  = 14.5 Hz), 4.27 (d, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $J$  = 14.5 Hz), 4.62 (d, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $J$  = 15.5 Hz), 5.02 (d, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $J$  = 15.5 Hz), 4.8–5.2 (br, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>), 6.35 (s, 2H, Ar-H), 6.68 (s, 2H, Ar-H), 6.82 (s, 2H, Ar-H), 7.42 (2 d, 8H, Ar-H,  $J$  = 7.5 Hz), 7.72 (d, 4H, Ar-H,  $J$  = 7.5 Hz), 7.88 (d, 4H, Ar-H,  $J$  = 7.5 Hz), 8.73 (s, 2H, Ar-H). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 160°C): δ = 2.43 (s, 12H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.47 (d, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $J$  = 14.5 Hz), 3.93 (d, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $J$  = 14.5 Hz), 4.20 (d, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $J$  = 15.3 Hz), 4.79 (d, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>,  $J$  = 15.3 Hz), 6.73 (s, 4H, Ar-H), 7.37 (d, 8H, Ar-H,  $J$  = 8 Hz), 7.52 (s, 4H, Ar-H), 7.83 (d, 8H, Ar-H,  $J$  = 8 Hz). — MS (FAB):  $m/z$  (%) = 1325.3 (2) [(M + H)<sup>+</sup>], 1169.3 (50) [(M + H)<sup>+</sup> – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>S]. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3020 cm<sup>–1</sup>, 2970, 2920, 1450, 1180, 1110, 910, 830, 770, 720, 670, 620, 605, 560.

<sup>[1]</sup> Übersicht: F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1990.

<sup>[2]</sup> Übersicht: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989.

- <sup>[3]</sup> F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *115*, 157–159; F. H. Kohnke, A. M. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 941–943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 892.  
<sup>[4]</sup> R. H. Mitchell, K. S. Weerwarnna, G. W. Bushnell, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 907–910; M. F. Semmelhack, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7508–7515; Y. Fukuzawa, *ibid.* **1988**, *110*, 7842–7847; vgl. auch Lit.<sup>[1]</sup>.  
<sup>[5]</sup> E. Müller, G. Röscheisen, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 543–553; K. Burri, W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1978–1993.  
<sup>[6]</sup> R. Güther, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1990.  
<sup>[7]</sup> H. L. Pan, T. L. Fletscher, *Chem. Ind. (London)* **1968**, 546.  
<sup>[8]</sup> F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätscher, E. Wieder, R. Grün, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1694–1711; F. Vögtle, P. Knops, A. Ostrowicki, *ibid.* **1990**, *123*, 1859–1868.  
<sup>[9]</sup> A. Schröder, Dissertation, Universität Bonn, 1991.  
<sup>[10]</sup> F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5329–5334; F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847–5863.  
<sup>[11]</sup> D. Karbach, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1990.  
<sup>[12]</sup> P. Knops, N. Sendhoff, H.-B. Meckelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 1–36.  
<sup>[13]</sup> A. Ostrowicki, E. Koepp, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 37–68.  
<sup>[14]</sup> P. Knops, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1223–1227.  
<sup>[15]</sup> K. Rissanen, Univ. Jyväskylä, persönliche Mitteilung.  
<sup>[16]</sup> C. W. Haigh, R. B. Mallion, *Org. Magn. Reson.* **1972**, *4*, 203–228.  
<sup>[17]</sup> F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *735*, 193–195.  
<sup>[18]</sup> F. Vögtle, P. Neumann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1464–1465.  
<sup>[19]</sup> E. Schnapauff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 2508–2511.  
<sup>[20]</sup> F. Vögtle, W. Kißener, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2538–2541.  
<sup>[21]</sup> T. Sato, S. Akabori, S. Muto, K. Hata, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5557–5567.

[30/92]

#### CAS-Registry-Nummern

7: 1585-15-5 / 8: 19391-15-2 / 9: 140410-06-6 / 10: 140410-07-7 / 11: 140410-08-8 / 12: 2790-09-2 / 13: 140410-09-9 / 14: 82456-99-3 / 15a: 140410-10-2 / 15b: 140410-04-4 / 16a: 140410-11-3 / 16b: 140410-05-5 / 17a: 140410-12-4 / 17b: 140410-14-6 / 18: 140410-13-5 / 20: 140410-15-7 / 21: 133043-80-8 / 22: 133043-81-9 / 24: 133071-04-2