

Neue makrocyclische Wirte für den Einschluß von organischen Gastmolekülen – Kristallstruktur eines Komplexes mit Dimethylformamid (1 : 1)

E. Weber, J. Ahrendt und F.-J. Brück

Freiberg/Sachs., Institut für Organische Chemie der Technischen Universität/Bergakademie

P.Y. Reddy und K.K. Chacko

Madras, Department of Crystallography & Biophysics, University

Eingegangen am 17. Juli bzw. 17. August 1992

New Macrocyclic Hosts for the Inclusion of Organic Guest Molecules – Crystal Structure of a Complex with Dimethylformamide (1 : 1)

Abstract. New pyridino crowns with amide and sulfonamide groups **1b** and **1c** are synthesized. They form numerous stoichiometric crystalline inclusion complexes with alcohols, various dipolar-aprotic solvents, as well as cyclic ethers. Host-guest stoichio-

metries are discussed and inclusion selectivities (relating to DMF) are shown. The structure of the crystalline DMF inclusion compound of the sulfonamide host **1c** (1 : 1) is determined by X-ray diffraction, showing a lattice void inclusion mode.

1 Einleitung

Die 21-gliedrige Dibenzopyridino-Kronenverbindung **1a** weist bemerkenswerte Einschlußeigenschaften mit ungeladenen organischen Gastmolekülen auf [1], insbesondere mit Alkoholen [2]. Letztere werden von herkömmlichen Kronenethern kaum gebunden [3]. Gezielte Strukturabwandlungen von **1a**, z. B. Modifikation am Pyridinsegment [4, 5], an den beiden seitlichen Benzokernen [6, 7], an den Ethyleneinheiten [8] sowie am mittleren Benzokern [4, 5] haben zu neuen Wirtmolekülen mit veränderten Einschlußeigenschaften geführt. Vorliegende Kristallstrukturen [6–10] lassen erkennen: die Geometrie der Makroringe und damit ihr Einschlußverhalten wird wesentlich von den Konformationen im Bereich der Benzylstellungen bestimmt. Durch den Austausch von Donoratomen in **1a** könnte man die Einschlußbildung auf noch anderem Wege beeinflussen.

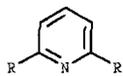
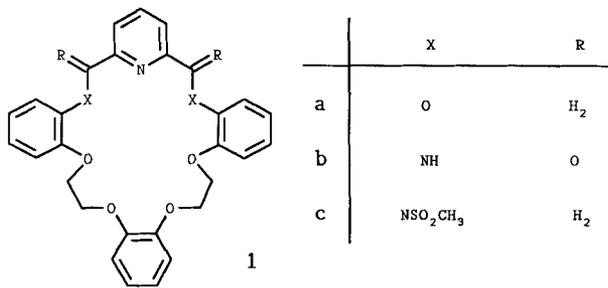
Deshalb haben wir die Makroringe **1b** und **1c** synthetisiert, bei denen die benzyllischen Sauerstoffatome der Stammverbindung **1a** durch Stickstoffatome ersetzt sind. Diese Stickstoffatome sind bei **1b** in eine

endo-cyclische Amidbindung, bei **1c** in eine exo-cyclische Sulfonamidbindung einbezogen, was eine weitere Abstufung des Einschlußverhaltens bewirken sollte. Makrocyclische Wirtverbindungen mit bestimmten Bindungseigenschaften für organische Moleküle sind als mögliche Selektivkomponenten in chemischen Sensoren [11] von Interesse.

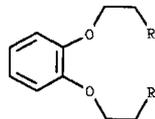
2 Synthesen

Die Verbindungen **1b** und **1c** wurden durch Ringschlußreaktionen in hoher Verdünnung [12] aus zwei Teilstücken synthetisiert: **1b** (41 %) aus **2a** mit **4b** (ein Äquivalent **4b** als Hilfsbase) [13], **1c** (20 %) aus **2b** mit **4c** unter Caesium-Ionen-Assistenz [14].

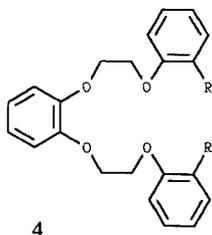
Die Ringschlußkomponente **4b** ist durch katalytische Hydrierung von **4a** zugänglich, **4c** durch Reaktion von **4b** mit Mesylchlorid. Das Intermediat **4a** wurde aus **3b** mit o-Nitrophenol erhalten. Die Verbindung **3b** ist durch Chlorierung von **3a** hervorgegangen. Diese wurde über mehrere Stufen [15] aus Brenzkatechin mit Ethylenglycol synthetisiert.



2 a: R = COCl
b: R = CH₂Cl



3 a: R = OH
b: R = Cl



a: R = NO₂
b: R = NH₂
c: R = NHSO₂CH₃

	X	R
a	O	H ₂
b	NH	O
c	NSO ₂ CH ₃	H ₂

Tabelle 1 Kristalline Einschluß-Komplexe der makrocyclischen Wirtverbindungen **1b** und **1c** mit ungeladenen organischen Gastmolekülen

Gastmolekül	Wirt- verbindung	
	1b	1c
Methanol	1 : 1 ^{a)}	—
Ethanol	b)	2 : 1
1-Propanol	1 : 1	2 : 1
2-Propanol	b)	2 : 1
<i>t</i> -Butanol	b)	—
Cyclopentanol	1 : 1	1 : 2
Cyclopentanon	1 : 1	—
Dimethylformamid	1 : 2	1 : 1
Dimethylsulfoxid	—	1 : 2
Nitromethan	—	1 : 2
Morpholin	1 : 1	1 : 1
Dioxan	1 : 1	1 : 1
Tetrahydrofuran	1 : 1	1 : 1

a) Stöchiometrie Wirt : Gast.

b) Unstöchiometrisch.

3 Einschlußbildung

Gemessen an **1a** [1, 2] und bekannten Strukturmodifikationen dieser Wirtverbindung [4, 8] weisen die neuen Makroringe **1b** und **1c** eine auffallend breite Einschlußbildung mit ungeladenen organischen Molekülen auf, die neben Alkoholen auch verschiedene dipolar-aprotische Solvenzien sowie cyclische Ether umfaßt (Tabelle 1). Nicht eingeschlossen werden hingegen Kohlenwasserstoffe (Cycloalkane, Aromaten) und Heteroaromaten. Andererseits werden von den lipophilen **1a**-analogen Kronenethern mit ankondensierten Naphthalinringen [6] Verbindungen dieser Typen als Gastmoleküle bevorzugt. Somit besteht ein Zusammenhang zwischen der Polarität und den Einschluß-eigenschaften von **1b** und **1c**.

Während bei den Einschüssen mit heterocyclischen Gastverbindungen die Wirte **1b** und **1c** einander vollständig entsprechen, geben sie sich bei den Alkoholen generell verschieden. Dies bezieht sich auf die Art, wie auch auf die Stöchiometrien der gebildeten Einschluß-

komplexe. Wegen der Anhäufung von N-Atomen in den Makroringen **1b** und **1c** und den strukturellen Änderungen im Wirkungsbereich des Pyridinkerns (für H-Brückenbildungen bevorzugte Stelle des Makrorings) kann man ein solches Verhalten erwarten [1, 3].

Es fällt auf, daß **1b** Gastmoleküle überwiegend mit 1 : 1-Stöchiometrie (Wirt : Gast) einschließt, wohingegen sich bei **1c** kein bevorzugtes Wirt : Gast-Stöchiometrieverhältnis findet. Letzteres dürfte mit den Methylsulfonylresten von **1c** zusammenhängen, die je nach Größe und Polarität des Gastmoleküls entweder als sterische Barrieren, d. h. gitteraufweitend, oder als raumfüllende Gruppen im Kristallverband fungieren können [16].

Beim Kristallisieren von **1b** bzw. **1c** aus Zweikomponenten-Solvenzgemischen mit DMF (äquimolar, Solvenzien wie in Tabelle 1 angegeben) wird, bis auf MeOH im Falle von **1b**, der reine DMF-Einschluß oder ein gemischter Einschluß mit DMF erhalten. Dies verdeutlicht die hohe Affinität der Liganden **1b** und **1c** (insbesondere von **1c**) zu DMF, was strukturelle Ursachen haben sollte. Um darüber Aufschluß zu erhalten, wurde eine Kristallstrukturanalyse des Einschlußkomplexes **1c** · DMF (1 : 1) angefertigt. Auch wegen des Effekts der Methylsulfonylgruppen auf die Kristallpackung erschien dieser Einschlußkomplex interessant. Hinzukommt, daß über Komplexe zwischen Kronenverbindungen und DMF, im Gegensatz zu den Clathraten nichtcyclischer Kristalleinschlußbildner [17], nur sehr wenig bekannt ist [1].

4 Strukturuntersuchung: Röntgenstrukturanalyse von **1c** · DMF (1 : 1)

4.1 Molekülstruktur

a) *Bindungsparameter.* Eine perspektivische Darstellung von **1c** · DMF (1 : 1) mit Angabe der Atomnummerierung zeigt Abb. 1. Ausgewählte Torsionswinkel für die Verbindung sind in Tabelle 2 zusammengestellt; detaillierte Bindungsparameter sind hinterlegt [18].

Generell weist der Makroring **1c** zu analogen Makrocyclen [5 – 10, 19] vergleichbare Bindungslängen auf. Man findet zwei C(sp³)-C(sp³)- Bindungen [(C(8)-C(9)=1,495(8) Å und C(14)-C(15)=1,500(8) Å], die signifikant von der Norm (1,541 Å) [20] abweichen. Diese Art der Bindungsverkürzung wird in Kronenethern allerdings häufig beobachtet [21]. Sie wird auch bei 1,2-Dimethoxyethan gefunden (1,492 Å) [22] und deshalb nicht mehr länger einem makrocyclischen Effekt [7] zugeschrieben. Vielmehr könnte es sich um die Auswirkung eines spezifischen stereoelektronischen Effekts der Sauerstoffatome (Orbitalbeteiligung) handeln [23]. Die Bindungslängen für C(sp³)-O bewegen sich zwischen 1,438(7) und 1,450(5) Å [Mittelwert 1,443(6) Å], die für C(ar)-O zwischen 1,363(7) und 1,382(7) Å [Mittelwert 1,371(7) Å]. Sie liegen somit in Bezug auf analoge Makroringe [5 – 10, 19] innerhalb des 3σ-Limits. Die Bindungslängen für C(ar)-C(ar) und C(ar)-N in den aromatischen/heteroaromatischen Kernen sind normal [20]. Auch die N(sp³)-S und C(sp³)-S-Bindungen in der Methylsulfonyl-Gruppe mit Mittelwerten von 1,619(4) und 1,754(7) Å liegen im 3σ-Limit für ähnliche Bindungen [20].

Hingegen weichen die Bindungswinkel an den Atomen C(3), C(5), C(18) und C(20) signifikant von den üblichen Werten ähnlicher Makroringe [5 – 10, 19] ab,

Tabelle 2 Ausgewählte Torsionswinkel [°] von **1c** · DMF (1 : 1)

Atome	Winkel
N(1)-C(2)-C(3)-N(4)	-158,4 (4)
C(2)-C(3)-N(4)-C(5)	89,7 (5)
C(3)-N(4)-C(5)-C(6)	57,5 (7)
N(4)-C(5)-C(6)-O(7)	2,2 (8)
C(5)-C(6)-O(7)-C(8)	-176,4 (5)
C(6)-O(7)-C(8)-C(9)	168,5 (5)
O(7)-C(8)-C(9)-O(10)	-78,1 (5)
C(8)-C(9)-O(10)-C(11)	-170,8 (4)
C(9)-O(10)-C(11)-C(12)	174,9 (4)
O(10)-C(11)-C(12)-O(13)	-1,1 (7)
C(11)-C(12)-O(13)-C(14)	-173,4 (4)
C(12)-O(13)-C(14)-C(15)	168,0 (4)
O(13)-C(14)-C(15)-O(16)	87,0 (5)
C(14)-C(15)-O(16)-C(17)	-169,1 (5)
C(15)-O(16)-C(17)-C(18)	-174,2 (5)
O(16)-C(17)-C(18)-N(19)	4,2 (8)
C(17)-C(18)-N(19)-C(20)	-54,8 (7)
C(18)-N(19)-C(20)-C(21)	-67,3 (6)
N(19)-C(20)-C(21)-N(1)	132,6 (5)
C(20)-C(21)-N(1)-C(2)	175,1 (4)
C(21)-N(1)-C(2)-C(3)	-173,9 (4)
C(2)-C(3)-N(4)-S(1)	-111,8 (4)
C(17)-C(18)-N(19)-S(2)	101,3 (6)

wahrscheinlich aufgrund von sterischer Hinderung durch die sperrigen funktionellen Gruppen. Alle übrigen Bindungswinkel sind normal [20].

b) *Konformation.* Wie aus Abb. 1 hervorgeht, besitzt der Makroring **1c** als Ganzes eine ‚Armlehnenstuhl‘-ähnliche Konformation mit den beiden flankierenden Phenylkernen A und C als Armlehnen. Die Methylsulfonyl-Gruppen an N(4) und N(19) zeigen nach außen.

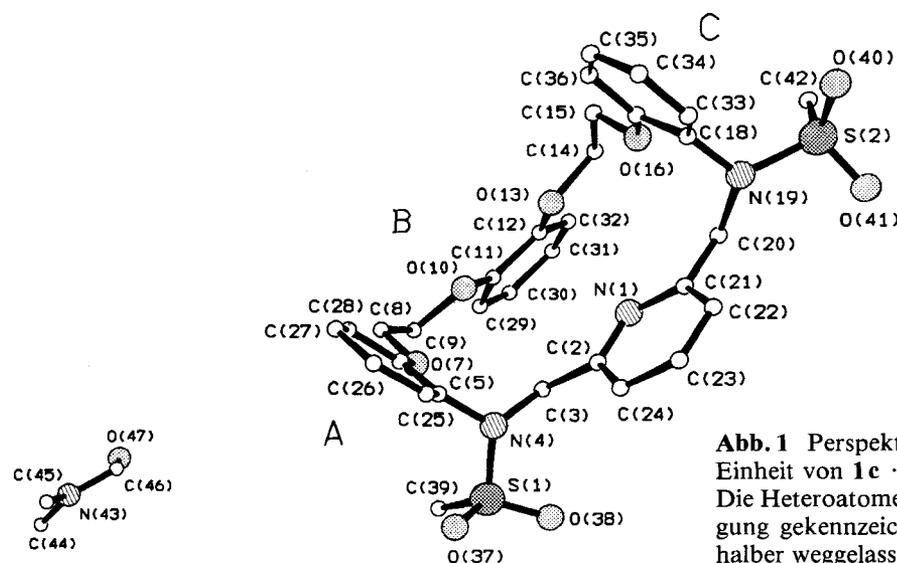


Abb. 1 Perspektivische Darstellung der asymmetrischen Einheit von **1c** · DMF (1 : 1) mit Numerierung der Atome. Die Heteroatome (N, O, S) sind durch verschiedene Unterlegung gekennzeichnet; H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Beginnend mit der Bindung N(1)-C(2) weist der Makroring folgende Konformation auf: $aag^+g^+saag^-aasaag^+aasg^-g^-aa$. Daraus resultiert für den Makroring ungefähr eine nicht-kristallographische Spiegelebene, welche die Atome N(1) und C(23) des Pyridinkerns enthält und den gegenüberliegenden Phenylring B halbiert. Die *endo*-cyclischen Torsionswinkel finden sich in Tabelle 2. Wegen der sperrigen Methylsulfonyl-Gruppen an N(4) und N(19) werden die konsekutiven Torsionswinkel, die diese Atome beinhalten, nämlich C(3)-N(4), N(4)-C(5), C(18)-N(19) und N(19)-C(20), in eine (+)-*gauche*- und (-)-*gauche*-Konformation gezwungen (s. Tabelle 2). Dadurch wird die unterschiedliche Konformation von **1d** im Vergleich zu ähnlichen Makroringen [1, 6, 10, 19] im wesentlichen hervorgerufen.

Eine direkte Folge der angegebenen *endo*-cyclischen Konformation ist, daß zwischen C(3)····O(7) sowie O(16)····C(20) je ein nichtlinearer intramolekularer

Kontakt vom CH····O-Typ [25] auftritt (s. Tabelle 3). Bei molekülmechanischen Berechnungen der C'i-Konformation von 18-Krone-6 wurden 1,5- und 1,8-Wechselwirkungen vom C-H····O-Typ festgestellt [25]. Die 1,5- Wechselwirkung mit C-H····O = 3,0 Å weicht stark von der Linearität ab, wohingegen die 1,8-Wechselwirkung mit C-H····O = 3,7 Å nahezu linear ist. Im Vergleich dazu sind die 1,8-(C-H····O)-Wechselwirkungen zwischen C(3)····O(10) und C(20)····O(13) im vorliegenden Makrocyclus, bedingt durch die elliptische Form des Hohlraums, sehr viel länger. Sie sind deshalb lediglich als van-der-Waals-Kontakte zu verstehen [26].

Die Heteroatome O(7), O(10), O(13), O(16) einerseits und die Heteroatome O(7), N(4), O(16), N(19) andererseits liegen jeweils in einer Ebene [maximale Abweichung von der Koplanarität 0,023(4) bzw. -0,010(4) Å]. Der Diederwinkel zwischen diesen Ebenen beträgt 40,9(1)°. Die zwei Phenylringe ste-

Tabelle 3 Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen vom Typ C-H····O von **1c** · DMF

Donor-H [Å]	Donor····Akzeptor [Å]	H····Akzeptor [Å]	Donor-H····Akzeptor [°]
C(3)-H(2) 1,05 (10)	C(3)····O(7) i 2,906 (7)	H(2)····O(7) i 2,32 (8)	C(3)-H(2)····O(7) i 114 (6)
C(20)-H(11) 1,11 (9)	C(20)····O(16) i 2,862 (7)	H(11)····O(16) i 2,07 (10)	C(20)-H(11)····O(16) i 126 (6)
C(15)-H(10) 1,10 (9)	C(15)····O(47) ii 3,272 (18)	H(10)····O(47) ii 2,66 (8)	C(15)-H(10)····O(47) ii 115 (6)
C(15)-H(10) 1,10 (9)	C(15)····O(47) iii 3,255 (23)	H(10)····O(47) iii 2,43 (10)	C(15)-H(10)····O(47) iii 131 (6)
C(23)-H(14) 1,11 (9)	C(23)····N(1) iv 3,395 (6)	H(14)····N(1) iv 2,31 (9)	C(23)-H(14)····N(1) iv 164 (7)
C(26)-H(17) 1,10 (9)	C(26)····O(10) v 3,421 (8)	H(17)····O(10) v 2,77 (10)	C(26)-H(17)····O(10) v 117 (6)
C(26)-H(17) 1,10 (9)	C(26)····O(13) v 3,456 (9)	H(17)····O(13) v 2,70 (9)	C(26)-H(17)····O(13) v 125 (6)
C(39)-H(30) 1,07 (9)	C(39)····O(40) vi 3,268 (7)	H(30)····O(40) vi 2,74 (8)	C(39)-H(30)····O(40) vi 110 (6)
C(42)-H(33) 1,01 (8)	C(42)····O(37) vii 3,456 (6)	H(33)····O(37) vii 2,51 (7)	C(42)-H(33)····O(37) vii 156 (7)
C(44)-H(34) 1,08 (13)	C(44)····O(41) viii 3,150 (17)	H(34)····O(41) viii 2,36 (5)	C(44)-H(34)····O(41) viii 129 (9)

Symmetrie: i x, y, z
 ii $-x+1/2+1, -y+1/2, -z+1$
 iii $+x+1/2, -y+1/2, +z+1/2$
 iv $-x+1/2+1, +y+1/2, -z+1/2+1$
 v $-x+1/2+1, -y+1/2+1, -z+1$
 vi $+x-1/2, -y+1/2+1, +z-1/2$
 vii $+x+1/2, -y+1/2+1, +z+1/2$
 viii $+x-1/2, +y-1/2, +z-1$

hen nahezu senkrecht auf der von den Heteroatomen O(7), N(4), O(16) und N(19) gebildeten Ebene [Diederwinkel von $98,2(1)$ bzw. $87,8(2)^\circ$] und erinnern an die bereits erwähnten Armlehnen eines Stuhls. Ferner sind diese zwei Phenylenringe *A* und *C* nahezu parallel ausgerichtet [Diederwinkel $12,9(2)^\circ$]. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen des Pyridinrings und dem Phenylenring *B* beträgt $40,9(2)^\circ$.

4.2 Packungsstruktur

Die Abb. 2 zeigt eine Stereodarstellung der Packungsstruktur (Blickrichtung entlang der *b*-Achse). Man erkennt, daß die Makroringe in Richtung der *c*-Achse auf Lücke gestapelt sind. Auch in Richtung der *b*-Achse liegt Stapelung der Makroringe vor, so daß eine Schichtenstruktur von Molekülen **1c** in der *b,c*-Ebene resultiert. An den Außenflächen dieser Schichten befinden sich die sperrigen Methylsulfonyl-Gruppen. Sie verhindern einen engen Kontakt der Schichten, wodurch sich Gitterlücken ergeben. In diese sind die DMF-Gastmoleküle eingelagert.

Zwischen den Wirt-Makroringen und den DMF-Gastmolekülen bestehen im wesentlichen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Auffallend kurze C-H...O-Kontakte [24] liegen zwischen folgenden Atomen vor: C(15)...O(47) und C(44)...O(41) (s. Tabelle 3). Weitere enge Kontakte vom CH...O-Typ [24] sind in Tabelle 3 aufgelistet; Tabelle 4 enthält eine Aufstellung von anderen signifikanten inter-molekularen Kontakten.

Unter topologischen Gesichtspunkten erfolgt die Bindung von DMF nicht *endo* in Bezug auf den Wirtmakroring, sondern *exo*. Mit anderen Worten, es liegt ein clathratähnlicher Einschluß (oligo-molekularer Kristallgitter-Einschluß mit polaren Wechselwirkungsanteilen) [27] und kein Cavitat-Einschluß (mono-molekularer Einschluß) [16] vor. In Anlehnung an ein neueres Klassifizierungssystem von Wirt-Gast-Verbindungen [28] könnte man den vorliegenden Ein-

Tabelle 4 Enge intermolekulare Kontakte von **1c** · DMF (1 : 1)

Atome	Symmetrie	Abstand [Å]
N(1)....C(23)	$-x+1/2+1, +y-1/2, -z+1$	3,40 (1)
C(12)....C(23)	$-x+1/2+1, +y-1/2, -z+1$	3,37 (1)
C(14)....O(47)	$-x+1/2+1, -y+1/2, -z+1$	3,28 (2)
C(15)....O(47)	$-x+1/2+1, -y+1/2, -z+1$	3,27 (2)
C(15)....O(47)	$+x+1/2, -y+1/2, +z+1/2$	3,26 (2)
O(38)....C(46)	$+x, -y+1, +z+1/2$	3,20 (2)
O(38)....O(47')	$+x, -y+1, +z+1/2$	3,35 (4)
C(39)....O(40)	$+x-1/2, -y+1/2+1, +z-1$	3,27 (1)
O(41)....C(44)	$+x+1/2, +y+1/2, +z+1$	3,15 (2)
C(42)....O(47)	$-x+1/2+1, -y+1/2, -z+1$	3,37 (2)
C(46)....O(47')	$-x+1, +y, -z+1/2$	3,12 (3)

schluß, wegen der getrennten schichtenförmigen Anordnung von Wirt- und Gastmolekülen im Kristallgitter, als Intercalato-Clathrat bezeichnen. Daß Makroringe Gastmoleküle nicht *endo*-cyclisch einlagern, sondern clathrat-artige kristalline Einschüsse ausbilden, ist auch von anderen makrocyclischen Wirtverbindungen bekannt [6, 8, 29], z. B. von Calixarenen [1, 30].

5 Schlußfolgerung

Durch Ersatz der benzylichen Donor-Sauerstoffatome im Makroring **1a** gegen Stickstoffatome in Form von *endo*-cyclischen Carbonsäureamid- (**1b**) bzw. *exo*-cyclischen Methansulfonamid-Funktionen (**1c**) gehen neue Wirtverbindungen mit signifikant veränderten Einschlußigenschaften für organische ungeladene Moleküle hervor, insbesondere in Hinblick auf Alkohole, die eingeschlossen werden, und Kohlenwasserstoffe sowie Heteroaromaten, die nicht eingeschlossen werden.

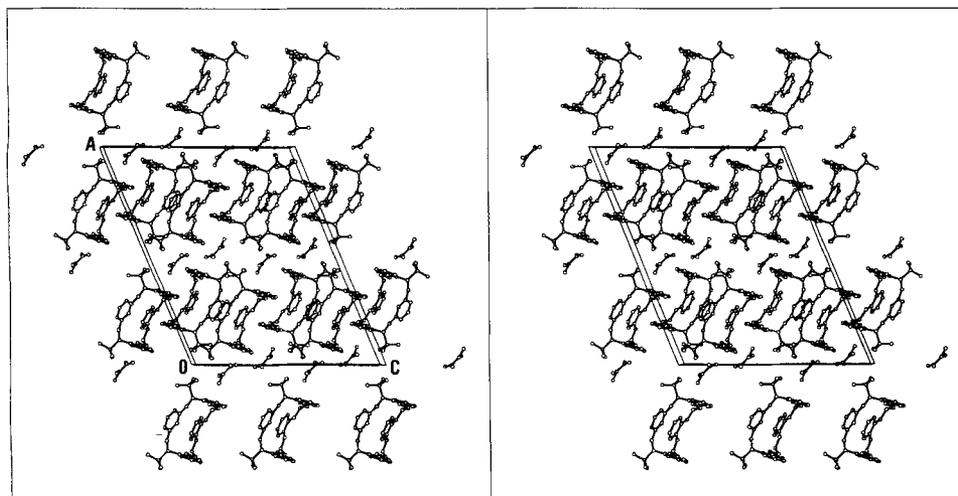


Abb. 2 Stereodarstellung der Kristallpackung von **1c** · DMF (1 : 1).

Im Falle von **1c** bewirken die nach außen gerichteten Methansulfonyl-Gruppen einen gegenüber der Stammverbindung **1a** verkleinerten, elliptisch geformten Hohlraum. Andererseits begünstigen die sperrigen Methansulfonyl-Gruppen das Auftreten von Kristallgitterlücken, so daß mit Gastmolekülen (z. B. DMF) clathratartige Einschlüsse entstehen.

Es ist zu vermuten, daß beim Austausch anderer Ethersauerstoffatome von **1a** gegen Stickstoffatome, mit oder ohne sperrige Reste, interessante neue Einschlusprofile für organische Gastmoleküle resultieren. Deshalb besteht eine Herausforderung, entsprechende Strukturmodifikationen vorzunehmen.

Die Autoren in Freiberg sind der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 334) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit dankbar.

Beschreibung der Versuche

Synthesen

Zur Trocknung von Dimethylformamid (DMF) wurde 6 h mit gepulvertem CaH₂ unter Rückfluß erhitzt und anschließend unter N₂ abdestilliert. Toluol wurde über Na-Draht getrocknet und abdestilliert.

Geräte: Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert, Wien). – IR: SP-1100 (Pye-Unicam). – ¹H-NMR (TMS_{int.}; 90 MHz): EM-390 (Varian). – MS (70 eV, m/z): MS-30 (AEI, Manchester).

Ausgangsverbindungen: o-Nitrophenol, 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid (**2a**) und Caesiumcarbonat wurden von Janssen (Nettetal-2) bezogen. 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (**2b**) [31] und 2,2'-(1,2-Phenylendioxy)bisethanol (**3a**) [15] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

1,2-Bis(2-chlorethoxy)benzol (**3b**)

Aus **3a** mit Thionylchlorid in Pyridin nach Standardmethode [32]. Das Rohprodukt wird i. Vak. destilliert.

Farbloses Öl, Kp. 138–140 °C/0,5 Torr, das rasch kristallisiert, F. 54–55 °C, Ausb. 94 %. IR (KBr): $\gamma = 1600 \text{ cm}^{-1}$, 1520 (Ar), 1260 (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3,70\text{--}4,49$ (m, 8 H, OCH₂), 7,02 (s, 4 Ar-H).

C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ O ₂	Ber.	C 51,09	H 5,14
(235,1)	Gef.	C 51,53	H 5,25
		Molmasse 236 (MS)	

Bis[2-(2-nitrophenyloxy)ethoxy]benzol (**4a**)

In eine Suspension von 34,6 g (0,25 mol) gepulvertem K₂CO₃ in 500 ml wasserfreiem DMF werden unter N₂ 69,5 g (0,50 mol) o-Nitrophenol eingebracht und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird auf 70–75 °C erhitzt und mit 58,8 g (0,25 mol) Dichlorid **3b** versetzt. Die Mischung wird 24 h weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und mit Ethanol mehrmals heiß extrahiert, wobei das

halbseitige Substitutionsprodukt (F. 90–93 °C) in Lösung geht und **4a** zurückbleibt. Gelbliches Pulver, F. 128–130 °C, Ausb. 49 %.

IR (KBr): $\gamma = 1610 \text{ cm}^{-1}$, 1530 (Ar), 1355 (NO₂), 1255 (C-O). – ¹H-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 4,45$ (mc, 8 H, OCH₂), 6,94–8,02 (m, 12 Ar-H).

C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₈	Ber.	C 59,99	H 4,57	N 6,36
(440,4)	Gef.	C 59,76	H 4,51	N 6,28
		Molmasse 440 (MS)		

2,2'-[1,2-Phenylbis(oxy)-2,1-ethandiyloxy]bisaniilin (**4b**)

Katalytische Hydrierung [33] von **4a** in DMF an Pd/C (10 %); 3 atm. H₂, Raumtemperatur, 4 h. Anschließend wird filtriert und das Solvens i. Vak. entfernt. Umkristallisation erfolgt aus Ethanol.

Farblose Kristalle, F. 122–123 °C, Ausb. 86 %.

IR (KBr): $\gamma = 3520 \text{ cm}^{-1}$, 3420 (NH), 1620, 1510 (Ar), 1260 (C-O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3,41$ (s, br, 4 H, NH₂), 4,35 (s, 8 H, OCH₂), 6,49–7,11 (m, 12 Ar-H).

C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	Ber.	C 69,45	H 6,36	N 7,36
(380,4)	Gef.	C 69,38	H 6,31	N 7,37
		Molmasse 380 (MS)		

N,N'-[1,2-Phenylbis(oxy)-2,1-ethandiyloxy-2,1-phenyl]bismethansulfonamid (**4c**)

Aus **4b** mit Mesylchlorid in wasserfreiem Pyridin unter Standardbedingungen [33]. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Farblose Kristalle, F. 114–115,5 °C, Ausb. 92 %.

IR (KBr): $\gamma = 1600 \text{ cm}^{-1}$, 1510 (Ar), 1325 (SO₂), 1250 (C-O). – ¹H-NMR (DMSO-d₆): $\delta = 2,87$ (s, 6 H, CH₃), 4,39 (mc, 8 H, OCH₂), 6,82–7,41 (m, 12 Ar-H), 8,72 (s, br, 2 H, NH).

C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₈ S ₂	Ber.	C 53,72	H 5,25	N 5,22
(536,6)	Gef.	C 53,36	H 5,19	N 4,93
		Molmasse 536 (MS)		

22,29-Dioxo-1,4,11,14-tetraoxa-21,30-diaza[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](2,6)pyridino[2](1,2)benzenophan (**1b**)

7,60 g (20 mmol) des Dianilins **4b** (ein Äquivalent als Hilfsbase) [12] in 250 ml wasserfreiem Toluol und 2,02 g (10 mmol) des Disäurechlorids **2a** in 250 ml wasserfreiem Toluol werden simultan aus zwei Präzisionstropftrichtern [34] unter N₂ innerhalb von 8 h bei Raumtemperatur in 1 l kräftig gerührtes wasserfreies Toluol getropft. Man läßt noch 1 h rühren, filtriert den Niederschlag ab, entfernt das Solvens i. Vak. und nimmt den Rückstand in Chloroform auf. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Umkristallisation erfolgt aus Toluol.

Farblose Kristalle, F. 193–195 °C, Ausb. 41 %.

IR (KBr): $\gamma = 3425 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1700 (C=O), 1610, 1540 (Ar), 1260 (C-O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4,30$ (s, 8 H, CH₂), 6,62–7,30 (m, 12 Ar-H), 7,90–8,35 (m, 3 H, Pyridin-H), 9,85 (s, 2 H, NH).

C ₂₉ H ₂₅ O ₆ N ₃	Ber.	C 68,09	H 4,93	N 8,21
(511,5)	Gef.	C 68,27	H 4,90	N 7,94
		Molmasse 511 (MS)		

21,30-Bis(methylsulfonyl)-1,4,11,14-tetraoxa-21,30-diaza-[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](2,6)pyridino[2](1,2)benzenophan (1c)

5,37 g (10 mmol) des Disulfonamids **4c** in 250 ml wasserfreiem DMF und 1,76 g (10 mmol) des Dichlorids **2b** in 250 ml wasserfreiem DMF werden getrennt und simultan [12, 34] unter N₂ innerhalb von 10 h in eine auf ca. 70 °C erhitzte und kräftig gerührte Suspension von 6,50 g (20 mmol) Caesiumcarbonat in 500 ml wasserfreiem DMF getropft. Es wird noch 5 h bei der gleichen Temperatur gerührt, dann i. Vak. eingeengt. Zur Entfernung von DMF-Spuren wird i. Vak. zunächst mehrmals mit Wasser, dann mit Ethanol abgedampft. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung filtriert, mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Reinigung erfolgt durch Chromatographie an einer Säule (Al₂O₃, Brockmann, Akt.-St. II – III, Woelm; Eluent Chloroform) und anschließende Umkristallisation aus Dioxan.

Farblose Kristalle, F. 218 – 220 °C, Ausb. 20 %.

IR (KBr): $\gamma = 1600 \text{ cm}^{-1}$, 1500 (Ar), 1345 (SO₂), 1255 (C-O).
¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3,02$ (s, 6H, CH₃), 4,05 – 4,49 (m, 8H, OCH₂), 4,72 (s, 4H, Benzyl-CH₂), 6,64 – 7,40 (m, 15 Ar-H).

C ₃₁ H ₃₃ N ₃ O ₈ S ₂	Ber.	C 58,20	H 5,20	N 6,57
(639,7)	Gef.	C 58,63	H 4,94	N 6,28
		Molmasse 639 (MS)		

Kristalline Komplexe

Darstellung analog Lit. [6] durch Umkristallisation der Wirtverbindung aus dem zugehörigen Gastsolvens (Trocknung: 1 h, 15 Torr, Raumtemperatur). Die stöchiometrische Zusammensetzung der Komplexe wurde durch Integration im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Daten der Verbindungen in Tab. 1.

Röntgenstrukturanalyse von 1c · DMF (1 : 1) [18]

a) Datenaufnahme. Der ausgewählte Kristall hatte die Abmessungen 0,2 × 0,3 × 0,3 mm. Die ungefähren Gitterparameter wurden nach photographischen Methoden bestimmt. Die genauen Zellparameter und die Intensitätsdaten wurden auf einem Rigaku Vierkreis-Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) und Graphit-Monochromator bei Raumtemperatur gemessen. Die genaue Bestimmung der Zellparameter wurde durch Kleinst-Quadrat-Verfeinerung von 25 Reflexen im Bereich $20^\circ < 2\Theta < 30^\circ$ durchgeführt. Drei Standard-Reflexe (1200, 006 und 060) wurden nach jeweils hundert Reflexen bestimmt. Ihre Intensität zeigte eine Abweichung von weniger als 4,3 % im Zeitraum der Datenaufnahme. Es wurden 3416 unabhängige Reflexe bis zu einem 2Θ -Wert von 50° gemessen. Insgesamt wurden 2780 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ als beobachtete Reflexe festgelegt. Die Intensitätsdaten wurden hinsichtlich Untergrund-, Lorentz- und Polarisations-Effekten korrigiert. Da $\mu(\text{Mo K}_\alpha) = 2,00 \text{ cm}^{-1}$, wurden keine Absorptions-Korrekturen vorgenommen. Die Kristalldaten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

b) Strukturbestimmung und Verfeinerung. Die Weissenberg-Aufnahmen lassen sowohl die Raumgruppe *Cc* oder *C2/c* zu. Aus der gemessenen Dichte des Kristalls und dem Zellvolumen (Tabelle 5) ergeben sich acht Moleküle in der Einheitszelle. Zunächst wurde versucht, die Struktur in der häufigen Raumgruppe *C2/c* nach Direkten-Methoden

Tabelle 5 Kristalldaten von **1c · DMF (1 : 1)**

Summenformel	C ₃₁ H ₃₃ N ₃ O ₈ S ₂ · C ₃ H ₇ NO
Molmasse [g mol ⁻¹]	712,83
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten	
a [Å]	28,547 (6)
b [Å]	11,636 (1)
c [Å]	22,844 (4)
β [°]	111,94 (1)
Zellvolumen [Å ³]	7039 (2)
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1,345
Dichte (gemessen) [g cm ⁻³]	1,35 (2)
Moleküle pro Zelle	8
Linearer	
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	2,0
F (000)	3008

(SHELX 86) [35] zu lösen, jedoch ohne Erfolg. Dagegen gelang die Bestimmung der Struktur nach Direkten-Methoden (SHELXS 86) in der Raumgruppe *Cc* mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit problemlos. Dabei zeigten diese beiden Moleküle ein perfektes Symmetriezentrum. Dann wurden die Koordinaten in eine PATSEE-Option von SHELXS 86 [35] eingegeben und so die geeignete Orientierung (Rotation und Translation) des Moleküls für die Raumgruppe *C2/c* erhalten. Die fehlenden Nichtwasserstoffatome wurden aus einer gewichteten Differenz-Fourier-Karte entnommen. Letztere wurden unter Verwendung von bekannten Positionen berechnet. Die großen Thermalparameter für die Sauerstoffatome des DMF-Moleküls und das Vorliegen von etwas Elektronendichte auf beiden Seiten von C(46) läßt Unordnung für das Gastmolekül erkennen. Deshalb wurde ein festgelegter Thermalparameter von $0,10 \text{ \AA}^2$ (Mittelwert der endständigen C-Atome des DMF-Gastes) verwendet und die Besetzung verfeinert. Sie liegt annähernd bei 0,8 bzw. 0,2 für die Atome O(47) und O(47'). Die isotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome nach der Full-Matrix-Kleinst-Quadrat-Methode (SHELX 76) [36] ergab einen *R*-Wert von 0,14. Die anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, ohne die Atome von DMF, lieferte einen *R*-Wert von 0,08. Alle Wasserstoffatome wurden aus nachfolgenden Differenz-Fourier-Karten lokalisiert und isotrop verfeinert. Am Ende betragen $R = 0,063$, $R_w = 0,064$ und die Güte der Übereinstimmung $S = 2,27$ für 548 Parameter und 2780 Reflexe. Das Schema der Wichtung lautet $w = k / [\sigma^2(F_o) + g|F_o|^2]$, wobei k und g 1,0 und 0,000568 betragen. Die Verfeinerung wurde beendet, als der maximale Shift pro e. s. d. im letzten Verfeinerungszyklus der Nichtwasserstoffatome 0,009 erreichte. Das Verhältnis Reflexionen zu verfeinerten Parametern liegt ungefähr bei 6,4, während die maximale und minimale Peakhöhe auf der letzten Differenz-Fourier-Karte $0,24$ bzw. $-0,19 \text{ e\AA}^3$ beträgt. Die atomaren Streufaktoren für die Nichtwasserstoffatome [37] sowie für die Wasserstoffatome [38] wurden der Literatur entnommen. Die Koordinaten der Nichtwasserstoffatome sind in Tabelle 6 zusammengestellt [18].

Alle Berechnungen wurden auf VAX 730- und VAX 8810-Computern durchgeführt. Zur Berechnung der Molekülparameter wurde das Programm PARST [39] verwendet.

Tabelle 6 Ortsparameter der Nichtwasserstoffatome und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **1c** · DMF (1 : 1)

Atom	x	y	z	U _{eq}
S(1)	0,5905 (1)	0,7240 (2)	0,5733 (1)	0,081 (1)
S(2)	0,9321 (1)	0,7553 (2)	0,8950 (1)	0,086 (1)
N(1)	0,7655 (1)	0,7023 (3)	0,7195 (2)	0,042 (2)
C(2)	0,7214 (2)	0,7503 (4)	0,6847 (2)	0,041 (2)
C(3)	0,6875 (2)	0,6747 (4)	0,6339 (2)	0,058 (2)
N(4)	0,6489 (1)	0,7370 (3)	0,5821 (2)	0,062 (2)
C(5)	0,6611 (2)	0,7734 (5)	0,5290 (2)	0,055 (2)
C(6)	0,6761 (2)	0,6928 (5)	0,4939 (3)	0,060 (2)
O(7)	0,6765 (1)	0,5793 (3)	0,5119 (2)	0,062 (2)
C(8)	0,6946 (2)	0,4952 (5)	0,4793 (2)	0,065 (3)
C(9)	0,7014 (2)	0,3855 (5)	0,5156 (2)	0,066 (3)
O(10)	0,7480 (1)	0,3923 (3)	0,5705 (2)	0,062 (2)
C(11)	0,7643 (2)	0,2933 (5)	0,6046 (2)	0,053 (2)
C(12)	0,8122 (2)	0,2997 (4)	0,6550 (2)	0,055 (2)
O(13)	0,8370 (1)	0,4027 (3)	0,6632 (1)	0,058 (2)
C(14)	0,8878 (2)	0,4044 (4)	0,7098 (2)	0,062 (3)
C(15)	0,9128 (2)	0,5142 (5)	0,7029 (3)	0,067 (3)
O(16)	0,9009 (1)	0,6010 (3)	0,7402 (2)	0,067 (2)
C(17)	0,9127 (2)	0,7118 (5)	0,7320 (3)	0,065 (3)
C(18)	0,9051 (2)	0,7933 (5)	0,7733 (3)	0,055 (2)
N(19)	0,8892 (1)	0,7607 (3)	0,8240 (2)	0,060 (2)
C(20)	0,8430 (2)	0,6922 (4)	0,8082 (2)	0,055 (2)
C(21)	0,7968 (2)	0,7572 (4)	0,7696 (2)	0,043 (2)
C(22)	0,7864 (2)	0,8665 (4)	0,7868 (2)	0,053 (2)
C(23)	0,7409 (2)	0,9183 (4)	0,7503 (3)	0,053 (2)
C(24)	0,7080 (2)	0,8598 (4)	0,6991 (2)	0,054 (3)
C(25)	0,6602 (2)	0,8883 (5)	0,5144 (3)	0,073 (3)
C(26)	0,6715 (2)	0,9269 (6)	0,4643 (4)	0,096 (4)
C(27)	0,6873 (2)	0,8454 (7)	0,4304 (3)	0,089 (3)
C(28)	0,6885 (2)	0,7292 (6)	0,4434 (3)	0,080 (3)
C(29)	0,7374 (2)	0,1924 (5)	0,5932 (2)	0,062 (3)
C(30)	0,7567 (2)	0,0965 (5)	0,6292 (3)	0,072 (3)
C(31)	0,8031 (3)	0,1000 (5)	0,6779 (3)	0,077 (4)
C(32)	0,8301 (2)	0,2010 (5)	0,6909 (2)	0,065 (3)
C(33)	0,9145 (2)	0,9085 (5)	0,7654 (3)	0,071 (3)
C(34)	0,9321 (3)	0,9434 (6)	0,7191 (4)	0,103 (4)
C(35)	0,9402 (2)	0,8644 (7)	0,6810 (3)	0,098 (4)
C(36)	0,9301 (2)	0,7511 (6)	0,6857 (3)	0,082 (3)
O(37)	0,5642 (1)	0,8190 (4)	0,5378 (2)	0,106 (2)
O(38)	0,5908 (1)	0,7062 (4)	0,6354 (2)	0,124 (3)
C(39)	0,5671 (2)	0,6012 (6)	0,5278 (3)	0,106 (4)
O(40)	0,9679 (2)	0,8441 (4)	0,9011 (2)	0,138 (3)
O(41)	0,9058 (2)	0,7548 (5)	0,9368 (2)	0,145 (3)
C(42)	0,9624 (2)	0,6215 (6)	0,9006 (3)	0,109 (3)
N(43) ^{a)}	0,4621 (2)	0,2360 (6)	0,1128 (3)	0,106 (2)
C(44) ^{a)}	0,4227 (6)	0,1597 (13)	0,0723 (7)	0,125 (5)
C(45) ^{a)}	0,4566 (5)	0,3568 (11)	0,0942 (6)	0,086 (4)
C(46) ^{a)}	0,4984 (5)	0,2071 (16)	0,1707 (4)	0,173 (7)
O(47) ^{a)}	0,5040 (7)	0,1005 (16)	0,1699 (9)	0,168 (11)
O(47') ^{a)}	0,5044 (12)	0,2958 (15)	0,2020 (13)	0,177 (12)

^{a)} Diese Atome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Literatur

- [1] E. Weber, in: *Synthesis of Macrocycles – The Design of Selective Complexing Agents* (progress in Macrocyclic Chemistry, Vol. 3, R.M. Izatt, J.J. Christensen (Hrsg.), Wiley, New York, 1987, S. 337
- [2] E. Weber, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **92** (1980) 1067; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 1030
- [3] I. Goldberg, in: *Crown Ethers and Analogs*, S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.), Wiley, Chichester, 1989
- [4] E. Weber, F. Vögtle, H.-P. Josel, G.R. Newkome, W.E. Puckett, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1906
- [5] E. Weber, H.-P. Josel, H. Puff, S. Franken, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3125
- [6] E. Weber, H.-J. Köhler, H. Reuter, *Chem. Ber.* **122** (1989) 959
- [7] E. Weber, H.-J. Köhler, K. Panneerselvam, K.K. Chacko, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 1599
- [8] E. Weber, H.-J. Köhler, H. Reuter, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 1236
- [9] G. Weber, P.G. Jones, *Acta Crystallogr. C* **39** (1983) 1577
- [10] (a) E. Weber, S. Franken, J. Ahrendt, H. Puff, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 5291. (b) E. Weber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.* **156** (1988) 371
- [11] (a) *Chemical Sensors*, T.E. Edmonds (Hrsg.), Blackie, Oxford-London, 1988. (b) D.N. Reinhoudt, E.J.R. Sudhölter, *Adv. Mater.* **2** (1990) 23
- [12] (a) L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 1. (b) P. Knops, N. Sendhoff, H.-B. Mekelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **161** (1991) 1
- [13] E. Weber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1803
- [14] (a) B. Klieser, L. Rossa, F. Vögtle, *Kontakte (Merck)* **1984** (1), 3. (b) A. Ostrowicki, E. Koepp, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **161** (1991) 37
- [15] E. Weber, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4439
- [16] E. Weber, *J. Mol. Graphics* **7** (1989) 12
- [17] *Molecular Inclusion and Molecular Recognition – Clathrates I und II* (Topics in Current Chemistry, Vol. 140 und 149) E. Weber (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1987 und 1988
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56564 des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Liste der Strukturfaktoren kann von den Autoren angefordert werden (K. K. C.)
- [19] K. Panneerselvam, M.E. Sobhia, K.K. Chacko, E. Weber, H.-J. Köhler, R. Pollex, *J. Incl. Phenom.* **13** (1992) 29
- [20] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1
- [21] R. Hilgenfeld, W. Saenger, *Top. Curr. Chem.* **101** (1982) 1
- [22] A.R. Clagett, W.H. Ilesley, T.J. Anderson, M.D. Glick, J.P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1797
- [23] (a) P. DesLongchamps: *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1983. (b) J. Dale, *Tetrahedron* **30** (1974) 1683
- [24] G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **24** (1991) 290

- [25] J.W.H.M. Uiterwijk, S. Harkema, D. Feil, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 721
- [26] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd. Ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960
- [27] E. Weber, in: *Lit. [17]*, Vol. 140, 1987, S. 1
- [28] E. Weber, H.-P. Josel, *J. Incl. Phenom.* **1** (1983) 79
- [29] (a) F. Vögtle, W.M. Müller, H. Puff, E. Friedrichs, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2344. (b) K. Saigo, R.-J. Lin, M. Kubo, A. Youda, M. Hasegawa: *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1996
- [30] C.D. Gutsche, *Calixarenes (Monographs in Supramolecular Chemistry, Vol. 1)*, Royal Society, Cambridge, 1989
- [31] W. Baller, K.M. Buggle, J.F.W. McOmie, D.A.M. Watkins, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3594
- [32] C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7017
- [33] Vgl. S.A.G. Högberg, D.J. Cram, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 151
- [34] F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96** (1972) 396
- [35] G.M. Sheldrick: *SHELXS 86. Program for the Solution of Crystal Structures from Diffractometer Data.* University of Göttingen, Germany, 1986
- [36] G.M. Sheldrick: *SHELX 76. Program for Crystal Structure Determination.* University of Cambridge, England, 1976
- [37] D.T. Cromer, J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A* **24** (1968) 321
- [38] R.F. Stewart, E.R. Davidson, W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175
- [39] M. Nardelli: *PARST. A System of Computer Routines for Calculating Molecular Parameters from Results of Crystal Structure Analysis.* *Comput. Chem.* **7** (1983) 95

Korrespondenzanschriften:

Prof. Dr. E. Weber
Institut für Organische Chemie der
Technischen Universität/Bergakademie
Leipziger Str. 29
O-9200 Freiberg/Sachs., Bundesrepublik Deutschland

Prof. Dr. K.K. Chacko
Department of Crystallography & Biophysics, University
of Madras
Guindy Campus
Madras-600 025, India