N-Benzyl- und N-Heptyl-substituierte Tetraazacyclododecane

N-Benzyl and N-Heptyl Substituted Tetraazacyclodecanes

Herbert Schumann, Katharina Kuse und Sebastian Dechert

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schumann. E-mail: Schumann@chem.tu-berlin.de

Z. Naturforsch. **59b,** 1415 – 1422 (2004); eingegangen am 19. August 2004

Professor Hubert Schmidbaur zum 70. Geburtstag gewidmet

1,5-Bis(methylsulfonyloxi)-3-aza-3-*p*-toluenesulfonylamidopentane (**1**) reacts with 4-benzyl-1,7-bis(*p*-toluenesulfonyl)diethylenetriamine (**2**) and 4-benzyl-1,7-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)diethylenetriamine (**3**) and Cs_2CO_3 yielding 1-benzyl-4,7,10-tris(*p*-toluenesulfonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (**9a**) and 1-benzyl-4,10-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)-7-*p*-toluenesulfonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (**10a**), respectively. The corresponding dimers 1,13-bis(benzyl)-4,7,10,16,19,22-hexa(*p*-toluenesulfonyl)-1,4,7,10,13,16,19,22-octaazacyclotetracosane (**9b**) and 1,13-bis(benzyl)-4,10,16,22-tetra(*p*-nitrophenylsulfonyl)-7,19-bis(*p*-toluenesulfonyl)-1,4,7,10,13,16,19,22-octaazacyclotetracosane (**10b**) could not be isolated but detected by mass spectroscopy. The reactions of **1** with 4-heptyl-1,7-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)diethylenetriamine (**5**) and Cs_2CO_3 results in the formation of 1-heptyl-4,10-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)-7-*p*-toluenesulfonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (**11**) and **1** reacts with 4-benzyl-diethylenetriamine (**4**) and $Cu(O_2CCH_3)_2$ forming the dimeric copper complex $[\{C_6H_5CH_2N(CH_2CH_2NH_2\}_2Cu(\mu\text{-}Cl)OSO_2CH_3]_2$ (**12**). The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the new compounds as well as the single crystal X-ray structure analyses of **9a**, **11**, and **12** are reported and discussed.

Key words: Tetraazacyclododecane, Octaazacyclotetracosane, Copper Complex

Einleitung

Cyclische Amine haben seit langem aufgrund ihrer guten koordinativen Eigenschaften gegenüber verschiedenen Metallkationen eine beträchtliche Aufmerksamkeit gewonnen [1]. So sind Lanthanoidkomplexe mit makrocyclischen Polyaminpolycarboxylatliganden, wie Derivaten der 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure (DOTA) aufgrund ihrer hohen Komplexstabilität für biomedizinische Anwendungen beispielsweise in der Radioimmuntherapie [2] und speziell Gadoliniumkomplexe als Magnetic Resonance Imaging (MRI) Kontrastmittel [3] intensiv untersucht. Besonderes Interesse gilt neuerdings der Entwicklung bifunktionaler Liganden, die in der Lage sind einerseits Metallionen zu chelatisieren und andererseits spezifische biologische Funktionen auszuüben. Die resultierenden Komplexe müssen *in vivo* stabil sein, um eine Freisetzung der teilweise toxischen Metalle in das Gewebe zu vermeiden. Besonders geeignet dafür sind makrocyclische Polyazapolycarboxylatliganden wie DOTA, 1,4,7,13,16,19,22-Oktaazacyclotetracosan-1,4,7,10,13,16,19,22-oktaacetat (OTEC) und 1,4,7,10,14,17,20,23-Oktaazacyclohexacosan-1,4,7,10,14,17,20,23-oktaacetat (OHEC) [4], die eine Vielzahl von Metallen mit extrem hoher thermodynamischer und kinetischer Stabilität binden.

Die steigende Nachfrage nach solchen Makrocyclen fordert kurze, einfache Wege zu deren Darstellung. Während symmetrisch substituierte Makrocyclen mit identischen Resten an allen N-Atomen nach bekannten Synthesen zugänglich sind [5], sind unsymmetrisch substituierte Makrocyclen, speziell zur Gewinnung bifunktionaler chelatisierender Agenzien (BCA), basierend auf einem cyclischen Amin, das zwei Arten funktioneller Gruppen besitzt, eine zur Koordination des Metalls, eine weitere um den Makrocyclus mit einem festen Träger, z.B. einem Antikörper oder mit organ- oder gewebespezifischen Carriern zu verknüpfen, schwieriger zugänglich [6]. So gelingt das beispielsweise über eine Monoalkylierung durch Reaktion mit einem Elektrophil in Gegenwart eines gros-

0932–0776 / 04 / 1100–1415 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

sen Überschusses freier Base [7], über die Synthese eines vorübergehend geschützten Tetraazamakrocyclus, der ein freies alkylierbares Stickstoffatom besitzt [8], über einen Formamidschutz von Cyclen [9], über Tetraazaboracycloalkane [6d], über phosphorylgeschützte Zwischenstufen [6c] oder über Übergangsmetallkomplexe [10], Methoden, die in der Regel kostspielig und sehr zeitaufwendig sind.

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Synthese monofunktionalisierter Tetraazacyclododecantetraessigsäure und difunktionalisierter Octaazacyclotetracosanoctaessigsäure Derivate berichten wir hier über die Darstellung und Charakterisierung einiger N-benzyl- bzw. N-heptyl-substituierter Tetraazacyclododecane.

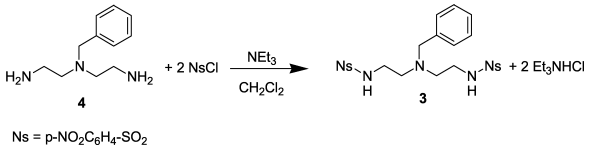
Synthese und Eigenschaften

Die Synthese von N-benzyl- bzw. N-heptylsubstituierten Tetraazacyclododecanderivaten gelingt in einer Eintopf-Templatkondensationsreaktion durch bimolekulare Cyclisierung von 1,5-Bis(methylsulfonyloxi)-3-aza-3-*p*-toluolsulfonylamidopentan (**1**) mit 4-Benzyl-1,7-bis(*p*-toluolsulfonyl)diethylentriamin (**2**), 4-Benzyl-1,7-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)diethylentriamin (**3**), 4-Benzyldiethylentriamin (**4**), bzw. 4-Heptyl-1,7-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)diethylentriamin (**5**) in Gegenwart von Cäsiumcarbonat. Während **1** [11], **2** [12] und **4** [13] bekannt sind, waren die Edukte **3** und **5** erstmals darzustellen.

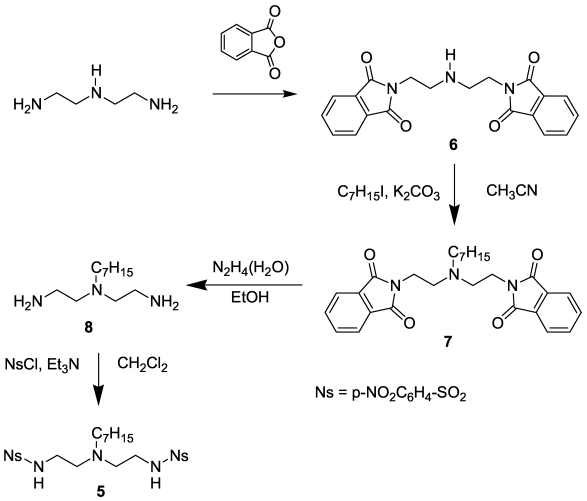
Synthese von 4-Benzyl-1,7-bis(p-nitrophenylsulfonyl)-diethylentriamin (3) und 4-Heptyl-1,7-bis(p-nitrophenylsulfonyl)diethylentriamin (5)

4-Benzyldiethylentriamin (**4**) reagiert mit je zwei Äquivalenten Triethylamin und 4-Nitrobenzolsulfonylchlorid in CH_2Cl_2 unter Bildung von 4-Benzyl-1,7-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)diethylenetriamin (**3**), das als gelber Feststoff in 77 % Ausbeute erhalten wird (Schema 1).

Zur Synthese von 4-Heptyl-1,7-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)diethylentriamin (**5**) wird zunächst Bis(2-aminoethyl)heptylamin (**8**) dargestellt. Diethylentriamin reagiert mit Phthalsäureanhydrid unter Bildung von 1,5-Phthalimido-3-azapentan (**6**), das mit



Schema 1.

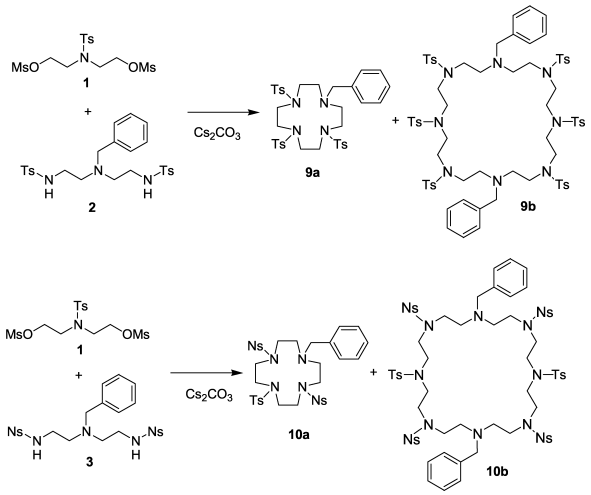


Schema 2.

1-Iodheptan in Gegenwart von K_2CO_3 in siedendem Acetonitril im Dunkeln 3-Heptyl-1,5-diphthalimido-3-azapentan (**7**) liefert. Anschließende Reduktion mit Hydrazin in Ethanol liefert **8**, das analog zur Synthese von **3** mit 4-Nitrobenzolsulfonylchlorid in **5** übergeführt wird (Schema 2). Die Verbindung kristallisiert in 83 % Ausbeute aus Essigsäureethylester/Hexan und schmilzt unzersetzt bei 106 °C.

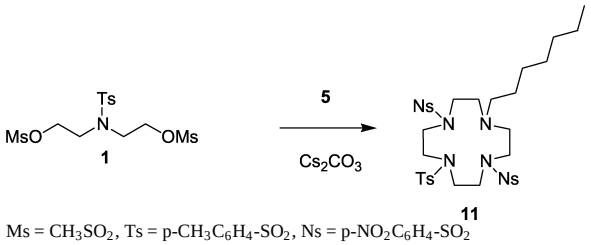
Synthese und Eigenschaften der Macrocyclen

1,5-Bis(methylsulfonyloxi)-3-aza-3-*p*-toluolsulfonylamidopentan (**1**) reagiert mit 4-Benzyl-1,7-bis(*p*-toluolsulfonyl)diethylentriamin (**2**) und mit 4-Benzyl-1,7-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)diethylentriamin (**3**) im Sinne einer (1+1) Cyclisierung in Gegenwart von Cs_2CO_3 nach Lehn und Hosseini [14] unter Bildung von 1-Benzyl-4,7,10-tris(*p*-toluolsulfonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**9a**) bzw. 1-Benzyl-4,10-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)-7-*p*-toluolsulfonyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**10a**). Die ursprünglich angestrebten (2+2) Cyclisierungsprodukte 1,13-Bis(benzyl)-4,7,10,16,19,22-hexa(*p*-toluolsulfonyl)-1,4,7,10,13,16,19,22-octaazacyclotetracosan (**9b**) bzw. 1,13-Bis(benzyl)-4,10,16,22-tetra(*p*-nitrophenylsulfonyl)-7,19-bis(*p*-toluolsulfonyl)-1,4,7,10,13,16,19,22-octaazacyclotetracosan (**10b**) werden jeweils nur in geringen Mengen gebildet und können lediglich massenspektroskopisch nachgewiesen werden (Schema 3). Versuche, das Verhältnis in Richtung der 24-gliedrigen Makrocyclen durch Verwendung von Ca^{2+} und Ba^{2+} als Templationen zu verschieben, wie es erfolgreich bei der Synthese von (2+2) Schiff-



Ms = CH_3SO_2, Ts = p-$CH_3C_6H_4$-SO_2, Ns = p-$NO_2C_6H_4$-SO_2

Schema 3.



Ms = CH_3SO_2, Ts = p-$CH_3C_6H_4$-SO_2, Ns = p-$NO_2C_6H_4$-SO_2

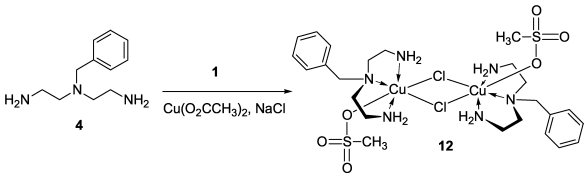
Schema 4.

Base-Macrocyclen angewandt wurde [3e], zeigten keinen Erfolg.

Analog erhält man aus **1** und 4-Heptyl-1,7-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)diethylentriamin (**5**) allerdings ausschließlich das (1+1) Cyclisierungsprodukt1-Heptyl-4,10-bis(*p*-nitrophenylsulfonyl)-7-*p*-toluolsulfonyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (**11**) (Schema 4).

9a, **10a** und **11** kristallisieren als farblose Feststoffe, die sich säulenchromatographisch sehr gut reinigen lassen und für in Angriff genommene weiterführende Untersuchungen zur Synthese von monofunktionalisierten Tetraazacyclododecantetraessigsäurederivaten herangezogen werden können.

Beim Versuch der Cyclisierung von **1** mit 4-Benzyldiethylentriamin (**4**) erhielten wir in Gegenwart von Cs_2CO_3 weder das (1+1) noch das (2+2) Cyclisierungsprodukt. Beim Versuch eine Cyclisierung durch Zugabe von Schwermetall-Templationen wie Cu^{2+} zu ermöglichen, wird der Chelatligand **4** durch das zugegebene $Cu(O_2CCH_3)_2$ abgefangen. Das zur Verbesserung der Phasentrennung zugesetzte NaCl und die



Schema 5.

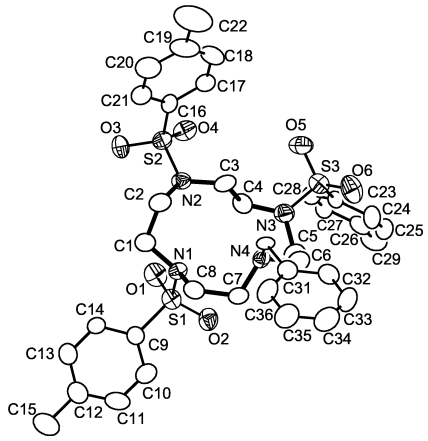


Abb. 1. ORTEP-Darstellung [15] von **9a** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: C(1)-C(2) 1.514(9), C(3)-C(4) 1.508(9), C(5)-C(6) 1.507(9), C(7)-C(8) 1.516(8), N(1)-C(1) 1.487(8), N(1)-C(8) 1.475(8), N(2)-C(2) 1.473(8), N(2)-C(3) 1.478(8), N(3)-C(4) 1.458(8), N(3)-C(5) 1.479(9), N(4)-C(6) 1.452(8), N(4)-C(7) 1.473(8), N(4)-C(30) 1.458(7), S(1)-N(1) 1.630(5), S(2)-N(2) 1.620(6), S(3)-N(3) 1.600(6).

durch Hydrolyse aus **1** frei gewordenen $CH_3SO_3^-$ Anionen führen zur Bildung des dimeren Kupferkomplexes $[\{C_6H_5CH_2N(CH_2CH_2NH_2)_2\}Cu(\mu\text{-Cl})\text{-}OSO_2CH_3]_2$ (**12**), der in Form blauer Blöcke aus Wasser/Isopropanol kristallisiert (Schema 5). Auch in Gegenwart anderer Templationen wie Ni^{2+} oder UO_2^{2+} konnten keine Makrocyclen isoliert werden.

Röntgenstrukturanalysen von **9a**, **11** *und* **12**

Beide Tetraazamakrocyclen $C_6H_5CH_2N[CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4CH_3)]_3CH_2CH_2$ (**9a**) (Abb. 1) und $C_7H_{15}NCH_2CH_2N(SO_2C_6H_4NO_2\text{-p})CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4CH_3)CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4NO_2\text{-p})CH_2CH_2$ (**11**) (Abb. 2) kristallisieren ohne den Einbau weiterer Lösemittelmoleküle in die orthorhombisch bzw. monoklin aufgebaute Kristallstruktur.

Die C-C und C-N Bindungsabstände innerhalb des Rings liegen mit durchschnittlich 1.51 Å und 1.47 Å im Erwartungsbereich und entsprechen, ebenso wie die N-S Abstände von rund 1.62 Å, den

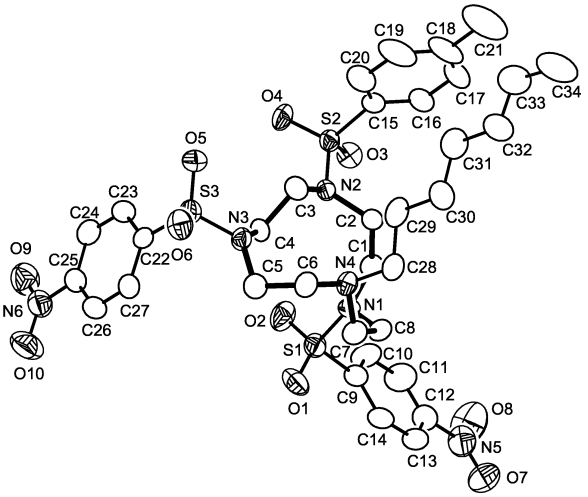


Abb. 2. ORTEP-Darstellung [15] von **11** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: C(1)-C(2) 1.521(6), C(3)-C(4) 1.494(6), C(5)-C(6) 1.504(7), C(7)-C(8) 1.518(6), N(1)-C(1) 1.470(5), N(1)-C(8) 1.475(6), N(2)-C(2) 1.476(6), N(2)-C(3) 1.472(6), N(3)-C(4) 1.467(6), N(3)-C(5) 1.475(6), N(4)-C(6) 1.462(6), N(4)-C(7) 1.474(6), N(4)-C(28) 1.474(6), S(1)-N(1) 1.622(4), S(2)-N(2) 1.618(4), S(3)-N(3) 1.618(4).

kürzlich für 1,4-Bis(4-toluolsulfonyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan (C-C: 1.51 Å, C-N: 1.47 Å, N-S: 1.61 Å) bestimmten Werten [16]. Die zwischen zwei Stickstoffatomen gebundenen Dimethyleneinheiten zeigen sowohl *gauche* (Torsionswinkel für **9a** / **11** C(1)-C(2): 68°/−85°, C(5)-C(6): 68°/−72°, C(7)-C(8): 69°/−68°), als auch *anti* Konformationen (C(3)-C(4): −167°/162°). Die Abstände zwischen gegenüberliegenden Stickstoffatomen im Ring betragen 4.10 Å und 4.27 Å für **9a** bzw. 3.92 Å und 4.39 Å für **11**. Im unsubstituierten 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan werden ähnliche Werte von 4.08 Å und 4.30 Å gefunden; sämtliche zwischen zwei Stickstoffatomen gebundenen Dimethyleneinheiten weisen hier aber eine *gauche* Konformation auf [17].

$[\{C_6H_5CH_2N(CH_2CH_2NH_2)_2\}Cu(\mu\text{-Cl})OSO_2CH_3]_2$ (**12**) kristallisiert als inversionssymmetrisches Molekül mit zwei weiteren Molekülen Isopropanol im triklinen Kristallsystem (Abb. 3).

Jedes Kupferatom ist verzerrt oktaedrisch von 3 Stickstoffatomen des 4-Benzyldiethylentriamin Chelat-Liganden, einem Sauerstoffatom des Methansulfonats und zwei Chloratomen umgeben. Jeweils drei Stickstoff- und ein Chloratom befinden sich in der äquatorialen Ebene, ein weiteres Chloratom

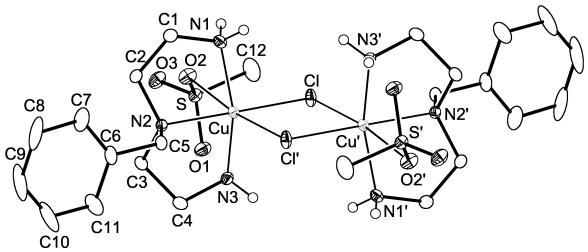


Abb. 3. ORTEP-Darstellung [15] von **12** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Cu-Cl 2.333(1), Cu-Cl' 2.748(1), Cu-N(1) 1.975(2), Cu-N(2) 2.085(3), Cu-N(3) 1.987(2), Cu-O(2) 2.837(2) Cu-Cu' 3.7294(6); Cl-Cu-N(2) 174.49(7), Cl'-Cu-O(2) 173.87(5), N(1)-Cu-N(3) 159.46(11), Cl-Cu-Cl' 85.90(3), Cl-Cu-O(2) 88.94(6), Cl-Cu-N(1) 100.52(7), Cl-Cu-N(3) 98.92(8), O(2)-Cu-N(1) 76.65(8), O(2)-Cu-N(2) 85.96(8), O(2)-Cu-N(3) 84.59(8), N(1)-Cu-N(2) 85.52(10), N(2)-Cu-N(3) 84.88(10). Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: (') $1-x$, $1-y$, $1-z$.

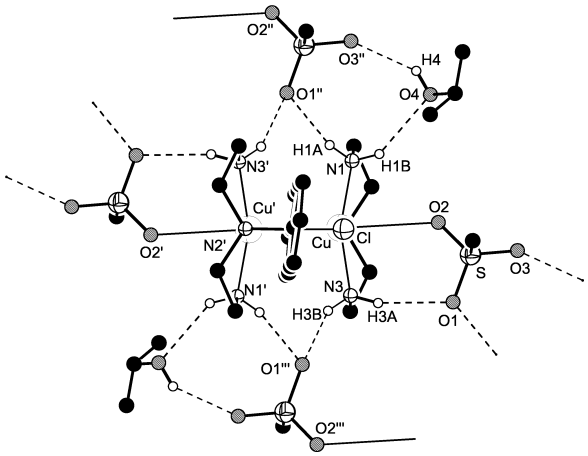


Abb. 4. Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen von **12** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: N(1)···O(1)" 2.994(3), N(1)···O(4) 3.036(4), N(3)···O(1) 3.027(3), N(3)···O(1)"' 2.964(4), O(4)···O(3)" 2.761(3); N(1)-H(1A)···O(1)" 164.7, N(1)-H(1B)···O(4) 141.9, N(3)-H(3A)···O(1) 156.7, N(3)-H(3B)···O(1)"' 153.8, O(4)-H(4)···O(3)" 144(6). Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: (') $1-x$, $1-y$, $1-z$; (") $-1+x$, y, z; ("') $2-x$, $1-y$, $1-z$.

und Sauerstoff sind axial koordiniert. Der axiale Cu-O(2)-Abstand ist mit 2.873(2) Å, verglichen mit typischen Literaturwerten (2.11 – 2.75 Å) [18 – 20], aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung deutlich vergrößert; ebenso der etwa 0.4 Å längere axiale Cu-Cl'-Abstand. Die Cu-N-Bindungsabstände liegen im Bereich zwischen 1.987(2) und 2.085(3) Å, was dem Regelfall entspricht. Die N-M-N Bisswinkel für

das Metall betragen 85.52(10)° bzw. 84.88(10)° und die 5-gliedrigen Chelatringe weisen eine „envelope"-Konformation auf. Der Abstand zwischen den chlorverbrückten Cu-Atomen beträgt 3.7294(6) Å.

Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den -NH_2, -OH Gruppen und Sauerstoffatomen des Methansulfonats bilden ein komplexes Netzwerk (Abb. 4), das zur Fixierung der Moleküle im Kristall beiträgt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln in Schlenkkolben in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. *p*-$CH_3C_6H_4SO_2N(CH_2CH_2OSO_2CH_3)_2$ (**1**) [11], $C_6H_5CH_2N(CH_2CH_2NHSO_2C_6H_4CH_3\text{-}p)_2$ (**2**) [12] und $C_6H_5CH_2N(CH_2CH_2NH_2)_2$ (**4**) [13] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. – ^{1}H und ^{13}C NMR: Bruker ARX 200 (200 bzw. 50,32 MHz) gegen TMS. – IR: Perkin-Elmer 580 B in KBr. – MS: Varian MAT-95 S (FAB, Flüssiginjektion, Ionisation mittels ESI und APCI). – CH-Analysen: Perkin-Elmer 240C CHNS/O Analyzer.

*$C_6H_5CH_2N(CH_2CH_2NHSO_2C_6H_4NO_2\text{-}p)_2$ (**3**):* Zu einer Lösung von 6,97 g (36,1 mmol) $C_6H_5CH_2N(CH_2CH_2NH_2)_2$ (**4**) und 7,31 g (72,2 mmol) NEt_3 in 150 ml CH_2Cl_2 werden bei 0 °C 16,0 g (72,2 mmol) *p*-$NO_2C_6H_4SO_2Cl$ gelöst in 100 ml CH_2Cl_2 getropft und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels erhält man eine hochviskose Flüssigkeit, die nach Überschichten mit Essigsäureethylester und Abkühlen auf 4 °C nach 48 h einen gelben Feststoff ergibt. Ausb.: 15,61 g (77 %), Schmp.: 108 °C. – IR (KBr): $\nu = 3252$ (NH), 1160 und 1351 (SO_2N) cm^{-1}. – ^{1}H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.68$ [dd, 4 H, $N(CH_2)_2$], 3.09 (dd, 4 H, NCH_2), 3.59 (s, 2 H, CH_2Ph), 5.87 (s, 2 H, NH), 7.27 – 7.32 (m, 5 H, Ph), 8.09 (dd, 4 H, C_6H_4), 8.38 (dd, 4 H, C_6H_4). – ^{13}C NMR ($CDCl_3$) : $\delta = 40.53$ ($BnNCH_2CH_2$), 52.90 ($BnNCH_2$), 57.73 (CH_2Ph), 124.65 [Ns-*C*(3)], 126.93 [Ns-*C*(4)], 128.05 [Ns-*C*(2)], 128.11 [Bn-*C*(3)], 128.68 [Bn-*C*(2)], 138.75 [Bn-*C*(1)], 146.33 [Ns-*C*(1)], 149.54 [Ns-*C*(4)]. – $C_{23}H_{25}N_5O_8S_2$ (571.67): ber. C 49.02, H 4.47, N 12.43, S 11.38; gef. C 48.29, H 4.19, N 11.58, S 11.03.

*$C_7H_{15}N(CH_2CH_2NHSO_2C_6H_4NO_2\text{-}p)_2$ (**5**):* Zu einer klaren farblosen Schmelze von 74,05 g (500 mmol) Phthalsäureanhydrid werden unter Rühren bei 180 °C 25,8 g (250 mmol) frisch destilliertes $HN(CH_2CH_2NH_2)_2$ getropft. Anschließend lässt man die Schmelze abkühlen und kocht den erhaltenen Schmelzkuchen zunächst mit Xylol, dann mit Methanol auf. Aus der heißen Lösung kristallisieren 70,3 g (77,4 %) 1,5-Phthalimido-3-azapentan (**6**).

Zu 15 g (41,28 mmol) **6**, gelöst in 125 ml CH_3CN werden dann 23,2 g (62 mmol) wasserfreies K_2CO_3 und 14 g (62 mmol) 1-Iodheptan gegeben und die Reaktionsmischung 15 h unter Lichtausschluß unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die zitronengelbe Reaktionslösung filtriert und der Niederschlag zweimal mit CH_2Cl_2 gewaschen. Die Waschlösung wird mit dem Filtrat vereinigt und daraus die Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird erneut in CH_2Cl_2 aufgenommen, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abdestillieren des Lösemittels erhaltene Rückstand wird in Hexan und wenig Essigsäureethylester aufgenommen und 12 h bei 4 °C stehen gelassen. 3-Heptyl-1,5-diphthalimido-3-azapentan (**7**) kristallisiert als gelblicher Feststoff, der aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausb.: 18,34 g (85 %), Schmp.: 82 – 83 °C. – ^{1}H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.83$ (t, 3 H, CH_3), 1.12 – 1.34 [m, 10 H, $(CH_2)_2$], 2.55 (dd, 2 H, $NCH_2C_6H_{13}$), 2.82 [dd, 4 H, $N(CH_2\text{-})_2$], 3.78 [dd, 4 H, $N(CH_2CH_2\text{-})_2$], 7.69 – 7.81 (m, 8 H, ArH). – ^{13}C NMR ($CDCl_3$) : $\delta = 13.96$ (CH_3), 22.42 (-CH_2CH_3), 27.05 (-CH_2Et), 27.11 (-CH_2Pr), 29.10 (-CH_2Bu), 31.63 (-$CH_2C_5H_{11}$), 35.71 ($NCH_2C_6H_{13}$), 51.39 ($HeptNCH_2CH_2$), 53.80 ($HeptNCH_2CH_2$), 122.89 (Ar-*C*), 132.06 (Ar-*C*), 133.56 (Ar-*C*), 168.10 (C=O). – $C_{27}H_{31}N_3O_4$ (461.56): ber. C 70.26, H 6.77, N 9.10; gef. C 68.98, H 6.36, N 9.09.

Eine Lösung von 18,34 g (39,73 mmol) **7** und 19,9 g (397,3 mmol) Hydrazinhydrat in 500 ml Ethanol wird unter starkem Rühren und Rückfluß für 4 h erhitzt, anschließend abfiltriert und der Rückstand wird mit kaltem Ethanol gewaschen. Die organische Phase wird im Vakuum vom Lösemittel befreit und anschließend destilliert. Ausb. 5,76 g (72 %) Bis(2-aminoethyl)heptylamin (**8**) als hellgelbe viskose Flüssigkeit, Sdp.: 67 °C/$7,5 \cdot 10^{-2}$ bar. – IR (KBr): $\nu = 3372$ (NH) cm^{-1}. – ^{1}H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.61$ (t, 3 H, CH_3), 1.01 [m, 8 H, $(CH_2)_2$], 1.19 (m, 2 H, $NCH_2CH_2C_5H_{11}$), 2.25 (m, 2 H, $NCH_2C_6H_{13}$), 2.45 [dd, 4 H, $N(CH_2\text{-})_2$], 2.66 [dd, 4 H, $N(CH_2CH_2\text{-})_2$], 5.65 (s, 4 H, NH_2). – ^{13}C NMR ($CDCl_3$) : $\delta = 13.52$ (CH_3), 22.03 (-CH_2CH_3), 24.91 (-CH_2Et), 26.16 (-CH_2Pr), 28.73 (-CH_2Bu), 31.31 (-$CH_2C_5H_{11}$), 37.80 ($NCH_2C_6H_{13}$), 52.55 [$N(CH_2CH_2)_2$], 53.04 (CH_2NH_2). – $C_{11}H_{27}N_3$ (201.36): ber. C 65.62, H 13.52, N 20.87; gef. C 65.97, H 13.29, N 18.73.

Eine Lösung von 5,58 g (27,71 mmol) **8** und 5,61 g (55,42 mmol) Triethylamin in 100 ml CH_2Cl_2 wird in einem Eisbad gekühlt. Anschließend werden 12,23 g (55.42 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonylchlorid, gelöst in 80 ml CH_2Cl_2 langsam unter Rühren zugetropft und weiter über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird dann dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösemittel anschließend abdestilliert. Das erhaltene **5** wird aus Essigsäureethylester/Hexan um-

kristallisiert. Ausb. 13,19 g (83 %), Schmp.: 106 °C. – IR (KBr): $\nu = 3310$ (NH), 1167 und 1349 (SO_2N) cm^{-1}. – ^1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.84$ (t, 3 H, CH_3), 1.00 – 1.27 [m, 8 H, $(CH_2)_2$], 1.35 (m, 2 H, $NCH_2CH_2C_5H_{11}$), 2.46 (m, 2 H, $NCH_2C_6H_{13}$), 2.75 [m, 4 H, $N(CH_2\text{-})_2$], 3.09 [m, 4 H, $N(CH_2CH_2\text{-})_2$], 6.0 (sehr breit, 2 H, NH), 8.12 (dd, 4 H, Ar-H). 8.34 (dd, 4 H, Ar-H). – ^{13}C NMR ($CDCl_3$) : $\delta = 13.92$ (CH_3), 22.43 (-CH_2CH_3), 25.00 (-CH_2Et), 26.97 (-CH_2Pr), 28.94 (-CH_2Bu), 31.58 (-$CH_2C_5H_{11}$), 40.01 ($NCH_2C_6H_{13}$), 53.15 [$N(CH_2CH_2)_2$], 53.46 (CH_2NH), 123.77 (Ar-C), 128.53 (Ar-C), 145.25 (Ar-C), 150.13 (Ar-C). – $C_{23}H_{33}N_5O_8S_2$ (571.66): ber. C 48.32, H 5.82, N 12.25, S 11.22; gef. C 47.97, H 5.47, N 11.64, S 11.59.

*$C_6H_5CH_2N[CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4CH_3)]_3CH_2CH_2$ (**9a**) und $\{C_6H_5CH_2N[CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4CH_3)]_3CH_2CH_2\}_2$ (**9b**):* 5,86 g (14,1 mmol) **1** und 12,87 g (39,5 mmol) wasserfreies Cs_2CO_3 werden in 120 ml CH_3CN gelöst und auf 75 °C erhitzt. Innerhalb von 2 h werden dazu 7,08 g (14,1 mmol) **2**, gelöst in 100 ml CH_3CN, getropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 75 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend filtriert. Es verbleiben 0,64 g eines farblosen Niederschlages von **9b**, der nur durch Massenspektroskopie charakterisiert werden kann. Vom Filtrat wird das Lösemittel abdestilliert, der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend auf 1/3 des Volumens eingeengt. Nach Zugabe von Aceton und Abkühlen auf 4 °C entsteht ein farbloser Niederschlag, der unter Erwärmen aus Aceton umkristallisiert wird. Ausb.: 6,16 g (60 %) **9a**, Schmp.: 161 – 164 °C. – ^1H NMR [$(CD_3)_2CO$]: $\delta = 2.43$ (s, 6 H, CH_3), 2.48 (s, 3 H, CH_3), 2.72 (dd, 4 H, CH_2CH_2), 3.21 (dd, 4 H, CH_2CH_2), 3.37 (dd, 4 H, CH_2CH_2), 3.52 (dd, 4 H, CH_2CH_2), 3.70 (s, 2 H, PhCH_2), 7.22 (m, 5 H, Ph), 7.41 (dd, 4 H, C_6H_4), 7.44 (dd, 2 H, C_6H_4), 7.64 (dd, 4 H, C_6H_4), 7.73 (dd, 2 H, C_6H_4). – FAB-MS: **9b** *m/z* (%) = 724.9 (49) $[M/2+H]^+$, 746.9 (100) $[M/2+Na]^+$, 1471.2 (13) $[M+Na]^+$. – $C_{36}H_{44}N_4O_6S_3$ (724.95): ber. C 59.65, H 6.12, N 7.73, S 13.27; gef. C 59.08, H 6.04, N 7.72, S 13.04.

*$C_6H_5CH_2NCH_2CH_2N(SO_2C_6H_4NO_2\text{-}p)CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4CH_3)CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4NO_2\text{-}p)CH_2CH_2$ (**10a**) und $\{C_6H_5CH_2NCH_2CH_2N(SO_2C_6H_4NO_2\text{-}p)CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4CH_3)CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4NO_2\text{-}p)CH_2CH_2\}_2$ (**10b**):* 2,00 g (4,8 mmol) **1** und 4,7 g (14,4 mmol) wasserfreies Cs_2CO_3 werden in 50 ml CH_3CN gelöst und auf 70 °C erhitzt. Innerhalb von 2 h werden dazu 2,7 g (4,8 mmol) **3**, gelöst in 40 ml CH_3CN, getropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 60 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend filtriert. Es verbleiben 0,42 g eines beigefarbenen Niederschlages von **10b**, der nur durch Massenspektroskopie charakterisiert werden kann. Das Filtrat wird nach Zugabe von etwas NaCl viermal mit Wasser ausgeschüttelt, die organischen Phasen kombiniert, daraus das Lösemittel abdestilliert und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Nach Filtration verbleibt ein beigefarbener Niederschlag, der säulenchromatographisch mit Methanol/Methylenchlorid gereinigt wird. Ausb.: 1,72 g (45 %) **10a**, Schmp.: 123 °C. – ^1H NMR [$(CD_3)_2CO$]: $\delta = 2.48$ (s, 3 H, CH_3), 2.72 (dd, 4 H, CH_2CH_2), 3.39 (dd, 4 H, CH_2CH_2), 3.50 (dd, 4 H, CH_2CH_2), 3.59 (dd, 4 H, CH_2CH_2), 3.69 (s, 2 H, PhCH_2), 7.18 – 7.23 (m, 5 H, Ph), 7.48 (dd, 2 H, Ts-C_6H_4), 7.74 (dd, 2 H, Ts-C_6H_4), 8.04 (dd, 4 H, Ns-C_6H_4), 8.42 (dd, 4 H, Ns-C_6H_4). – FAB-MS: **10b** *m/z* (%) = 786.9 (100) $[M/2+H]^+$, 1594.8 (6) $[M+Na]^+$. – $C_{34}H_{38}N_6O_{10}S_3$ (786.89): ber. C 51.90, H 4.87, N 10.68, S 12.22; gef. C 51.46, H 4.77, N 10.37, S 12.05.

*$C_7H_{15}NCH_2CH_2N(SO_2C_6H_4NO_2\text{-}p)CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4CH_3)CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4NO_2\text{-}p)CH_2CH_2$ (**11**):* 2,4 g (5,78 mmol) **1** werden mit 5,28 g (16,2 mmol) wasserfreiem Cs_2CO_3, gelöst in 60 ml CH_3CN, versetzt und auf 75 °C erhitzt. Innerhalb von 2 h werden dazu 3,30 g (5,78 mmol) **5**, gelöst in 50 ml CH_3CN, getropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 75 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend auf 1/3 ihres Volumens eingeengt. Nach Zugabe von Aceton und Abkühlen auf 4 °C kristallisiert **11** als farbloser Feststoff. Ausb.: 2,15 g (47 %), Schmp.: 125 °C. – ^1H NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.85$ (t, 3 H, Hept-CH_3), 1.21 (m, 8 H, Hept-CH_2), 1.39 (m, 2 H, Hept-CH_2), 2.39 (m, 2 H, Hept-CH_2), 2.44 (s, 2 H, Ar-CH_3), 2.73 (m, 4 H, CH_2CH_2), 3.14 (m, 4 H, CH_2CH_2), 3.42 (m, 4 H, CH_2CH_2), 3.52 (m, 4 H, CH_2CH_2), 7.36 (dd, 2 H, Ts-C_6H_4), 7.76 (m, 2 H, Ts-C_6H_4), 7.97 (dd, 4 H, Ns-C_6H_4), 8.37 (dd, 4 H, Ns-C_6H_4). – ^{13}C NMR ($CDCl_3$) : $\delta = 13.95$ (Hept-CH_3), 21.49 (Ar-CH_3), 21.44 (-CH_2Me), 24.23 (-CH_2Et), 27.49 (-CH_2Pr), 29.02 (-CH_2Bu), 31.66 (-$CH_2C_5H_{11}$), 49.15 ($NCH_2C_6H_{13}$), 50.89 [$N(CH_2CH_2)_2$], 52.59 (Ts-NCH_2), 54.42 (Hept-N-CH_2CH_2), 54.94 (Ns-N-CH_2-CH_2-N-Ts), 124.49 (Ts-C^3), 127.48 (Ts-C^2), 128.67 (Ns-C^2), 129.87 (Ns-C^3), 135.70 (Ts-C^4), 143.35 (Ts-C^1), 143.80 (Ns-C^1), 150.20 (Ns-C^4). – $C_{34}H_{46}N_6O_{10}S_3$ (794.95): ber. C 51.37, H 5.38, N 10.57, S 12.10; gef. C 51.32, H 5.91, N 10.35, S 12.23.

*$[\{C_6H_5CH_2N(CH_2CH_2NH_2)_2\}Cu(\mu\text{-}Cl)OSO_2CH_3]_2$ (**12**):* Zu einer Lösung von 0,3 g (1,5 mmol) $Cu(O_2CCH_3)_2(H_2O)$ in 30 ml CH_3CN werden unter Rühren 0,58 g (3,0 mmol) **4**, gelöst in 20 ml CH_3CN, gegeben, dann langsam 1,25 g (3,0 mmol) **1**, gelöst in 30 ml CH_3CN, zugetropft und anschließend 0,97 g Na_2CO_3 zugegeben. Nach dreitägigem Rühren, Entfernen des Lösemittels, Aufnehmen des öligen Rückstandes in Wasser und Auschütteln mit $CHCl_3$ wird die wässrige Phase eingeengt und mit Isopropanol überschichtet. Die Phasentrennung wird durch Zu-

Tab. 1. Parameter der Einkristalle, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung von **9a, 11** und **12**.

Verbindung	**9a**	**11**	**12**
Formeleinheit	$C_{36}H_{44}N_4O_6S_3$	$C_{34}H_{46}N_6O_{10}S_3$	$C_{24}H_{44}Cl_2Cu_2N_6O_6S_2 \cdot 2(C_3H_8O)$
M_w [g mol^{-1}]	724.93	794.95	894.94
Kristallgröße [mm^3]	$0.38 \times 0.26 \times 0.18$	$0.36 \times 0.28 \times 0.22$	$0.56 \times 0.36 \times 0.28$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	*Pbcn* (No. 60)	$P2_1/c$ (No. 14)	$P\bar{1}$ (No. 2)
Z (Formeleinheiten)	8	4	1
a [Å]	26.7512(7)	15.4620(6)	7.7464(1)
b [Å]	12.6759(3)	20.6295(7)	11.3172(2)
c [Å]	21.9565(6)	12.4219(5)	13.2052(2)
α [°]	90	90	112.770(1)
β [°]	90	90.421(2)	94.415(19)
γ [°]	90	90	104.922(1)
V [Å^3]	7445.4(3)	3962.1(3)	1010.97(3)
D_c [g cm^{-3}]	1.293	1.333	1.470
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.248	0.248	1.339
Absorptionskorrektur T_{max}/T_{min}	0.9624 / 0.5387	0.9559 / 0.5373	0.7534 / 0.4254
$F(000)$	3072	1680	470
Messbereich [°]	$1.52 \leq \theta \leq 24.00$	$1.65 \leq \theta \leq 25.00$	$1.71 \leq \theta \leq 27.50$
Indexbereich	$-30 \leq h \leq 26$	$-18 \leq h \leq 18$	$-10 \leq h \leq 9$
	$-14 \leq k \leq 7$	$-24 \leq k \leq 24$	$-7 \leq k \leq 14$
	$-22 \leq l \leq 25$	$-12 \leq l \leq 14$	$-17 \leq l \leq 16$
Reflexe, gemessen	18692	23737	7734
Reflexe, unabhängig	5839 [$R(\text{int}) = 0.1583$]	6965 [$R(\text{int}) = 0.1284$]	4594 [$R(\text{int}) = 0.0443$]
Daten/Restraints/Parameter	5839 / 0 / 445	6965 / 0 / 478	4594 / 0 / 232
Goodness-of-fit (F^2)	1.000	1.006	1.008
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0862$	$R1 = 0.0773$	$R1 = 0.0481$
	$wR2 = 0.1541$	$wR2 = 0.1506$	$wR2 = 0.1116$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.2336$	$R1 = 0.1939$	$R1 = 0.0664$
	$wR2 = 0.2095$	$wR2 = 0.1936$	$wR2 = 0.1183$
Restelektronendichte [e/Å^3]	0.401 / −0.307	0.291 / −0.301	0.894 / −1.135

gabe von wenig NaCl erleichtert. Im Laufe mehrerer Tage wachsen blaue, blockförmige Kristalle, die nach Dekantieren des Wasser/Isopropanol-Gemischs gewonnen werden. Ausb. 0,4 g (30 %); Schmp. 85 °C. – IR (KBr): $\nu = 3249$ (NH) cm^{-1}. – $C_{24}H_{44}Cl_2Cu_2N_6O_6S_2(C_3H_8O)_2$ (894.94): ber. C 40.26, H 6.76, N 9.39, S 7.17; gef. C 43.05, H 6.34, N 10.38, S 7.57.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **9a** und **11** konnten aus Aceton, Kristalle von **12** aus Wasser/Isopropanol isoliert werden. Diese wurden mit einem Siemens-SMART CCD Flächendetektor-Diffraktometer (ω-Scan, Graphitmonochromator, Mo-K$_\alpha$-Strahlung (0.71069 Å) bei Raumtemperatur vermessen. Die Strukturlösung durch direkte Methoden und die anschließende Verfeinerung gegen F^2 im Vollmatrixverfahren wurden mit dem SHELX-97-Programmpaket [21, 22] durchgeführt. Die wichtigsten Parameter der Einkristalle, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Position des in **11** an O(4) gebundenen Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert. Alle weiteren Wasserstoffatome wurden mit festen isotropen Auslenkungsparametern ($U_{iso} = 0.08$ Å^2) in den idealisierten Positionen berechnet. Empirische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SADABS [23] durchgeführt. Die maximale und minimale Transmission und weitere Kristalldaten sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Die vollständigen kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) wurden als „supplementary publication No. CCDC-247190 (**9a**), CCDC-247191 (**11**) und CCDC-247192 (**12**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Schering A.-G. für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

[1] a) R. M. Izatt, K. Pawlack, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, Chem. Rev. **95**, 2529 (1995); b) K. P. Wainwright, Coord. Chem. Rev. **166**, 35 (1997); c) M. Meyer, V. Dahaoui-Gindrey, C. Lecomte, R. Guilard, Coord. Chem. Rev. **180**, 1313 (1998).

[2] a) J. P. L. Cox, K. J. Jankowski, R. Kataky, D. Parker, N. R. A. Beeley, B. A. Boyce, M. A. W. Eaton, K. Millar, A. T. Millican, A. Harrison, C. Walker, Chem. Commun. 797 (1989); b) C. J. Broan, J. P. L. Cox, A. S. Craig, R. Kataky, D. Parker, A. Harrison, A. M. Randall, G. Ferguson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2**, 87 (1991); c) D. Parker, in S. R. Cooper (Herausg.): Crown Compounds Toward Future Applications, VCH Publishers, Weinheim (1992).

[3] a) M. Magerstädt, O. A. Gansow, M. W. Brechbiel, D. Colcher, L. Baltzer, R. H. Knop, M. E. Girton, M. Nägele, Magn. Reson. Med. **3**, 808 (1986); b) R. B. Lauffer, Chem. Rev. **87**, 901 (1987); c) M. F. Tweedle, Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Elsevier, Amsterdam (1989); d) S. Aime, P. L. Anelli, M. Botta, F. Fedeli, M. Grandi, P. Paoli, F. Uggeri, Inorg. Chem. **31**, 2422 (1992); e) V. Alexander, Chem. Rev. **95**, 273 (1995); f) J. Platzek, P. Blaszkiewicz, H. Gries, P. Luger, G. Michl, A. Müller-Fahrnow, B. Radüchel, D. Sülzle, Inorg. Chem. **36**, 6086 (1997); g) P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, Chem. Rev. **99**, 2293 (1999).

[4] a) U. A. Böttger, H. Gries, F. E. Hahn, H. Hemling, G. Kociok-Köhn, J. Pickardt, J. Platzek, B. Radüchel, B. Schiefner, H. Schumann, K. Zietzke, A. Zschunke, Chem. Ber. **130**, 267 (1997); b) H. Schumann, U. A. Böttger, H. Weisshoff; B. Ziemer, A. Zschunke, Eur. J. Inorg. Chem. 1735 (1999).

[5] a) J. E. Richman, T. J. Atkins, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2268 (1974); b) J. E. Richman, T. J. Atkins, W. F. Oettle, Org. Synth. **58**, 86 (1978); c) B. K. Vriesema, J. Buter, R. M. Kellogg, J. Org. Chem. **49**, 110 (1984); d) J.-P. Dutasta, G. Gellon, C. Leuchter, J. L. Pierre, J. Org. Chem. **53**, 1817 (1988); e) F. Bottino, M. Di Grazia, P. Finocchiaro, F. R. Fronczek, A. Mamo S. Pappalardo, J. Org. Chem. **53**, 3521 (1988); f) F. Chavez, A. D. Sherry, J. Org. Chem. **54**, 2990 (1989); g) J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, D. J. Zamecka-Krakowiak, Tetrahedron Lett. **31**, 1077 (1990); h) T. Tomohiro, K. Uoto, H. Okuno, J. Heterocycl. Chem. **27**, 1233 (1990).

[6] a) F. Wagner, E. K. Barefield, Inorg. Chem. **15**, 408 (1976); b) P. S. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, B. Seghi, L. Fabbrizzi, J. Am. Chem. Soc. **109**, 5139 (1987); c) A. Filali, J. J. Yaouane, H. Handel, Angew. Chem. **103**, 563 (1991); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **30**, 560 (1991); d) H. Bernard, J.-J. Yaouanc, J.-C. Clément, H. des Abbayes, H. Handel, Tetrahedron Lett. **32**, 639 (1991); e) L. Qian, Z. Sun, M. P. Mertes, K. B. Mertes, J. Org. Chem. **56**, 4904 (1991); f) J.-J. Yaouanc, N. Le Bris, G. Le Gall, J.-C. Clément, H. Handel, H. des Abbayes, Chem. Commun. 206 (1991); g) C. Granier, R. Guilard, Tetrahedron **51**, 1197 (1995); h) W. C. Baker, M. J. Choi, D. C. Hill, J. L. Thompson, P. A. Petillo, J. Org. Chem. **64**, 2683 (1999); i) F. Denat, S. Brandees, R. Guilard, Synlett, 561 (2000); j) J. Rohovec, R. Gyepes, I. Císarová, J. Rudovský, I. Lukes, Tetrahedron Lett. **41**, 1249 (2000).

[7] a) T. A. Kaden, Top. Curr. Chem. **121**, 157 (1984); b) M. Studer, T. A. Kaden, Helv. Chim. Acta, **69**, 2081 (1986); c) E. Kimura, H. Fujioka, M. Kodama, Chem. Commun. 1158 (1986); d) P. V. Bernhardt, G. A. Lawrance, Coord. Chem. Rev. **104**, 297 (1990); e) P. L. Anelli, M. Murru, F. Uggeri, M. Virtuani; J. Chem. Commun. 1317 (1991); f) W. J. Kruper (Jr.), P. R. Rudolf, C. A. Langhoff, J. Org. Chem. **58**, 3869 (1993).

[8] E. Kimura, S. Aoki, T. Koike, M. Shiro, J. Am. Chem. Soc. **119**, 3068 (1997).

[9] V. Boldrini, G. B. Giovenzana, R. Pagliarin, G. Palmisano, M. Sisti, Tetrahedron Lett. **41**, 6527 (2000).

[10] D. Parker, Macrocycle Synthesis, pp. 6, Oxford University Press, Oxford (1996).

[11] F. P. Schmidtchen, Chem. Ber. **113**, 2175 (1980).

[12] M. Iwata, Bull. Chem. Soc. Jpn. **73**, 693 (2000).

[13] P. L. Anelli, L. Lunazzi, F. Montanari, S. Quici, J. Org. Chem. **49**, 4197 (1984).

[14] M. W. Hosseini, J. M. Lehn, Helv. Chim. Acta **69**, 587 (1986).

[15] L. Zsolnai, H. Pritzkow, ZORTEP, ORTEP-Program for PC, Universität Heidelberg (1994).

[16] J. P. Hill, C. E. Anson, A. K. Powell, Tetrahedron Lett. **113**, 7301 (2002).

[17] a) S. Pal, N. B. Sankaran, A. Samanta, Angew. Chem. **115**, 1783 (2003); Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 1741 (2003); b) P. Reibenspies, Acta Crystallogr. C**48**, 1717 (1992).

[18] Bullock, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2242 (1977)

[19] F. Bashall, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2543 (1987).

[20] Adam, Inorg. Chem. **19**, 2956 (1980).

[21] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen (1990).

[22] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen (1997).

[23] G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, Universität Göttingen (1996).