

Die Stabilität der $[M(CO)_3(\eta^4\text{-nbd})(\eta^2\text{-olefin})]$ -Komplexe nimmt in der Reihenfolge $Cr \ll Mo < W$ deutlich zu. Dies führt dazu, daß im Fall des Wolframs und Molybdäns die katalytisch aktive Spezies durch überschüssiges Substrat (NBD) als $[M(CO)_3(\eta^4\text{-nbd})(\eta^2\text{-nbd})]$ abgefangen wird^[10], während sich der analoge Chromkomplex bisher nicht nachweisen ließ. Damit findet die drastische Abnahme der katalytischen Aktivität in der Reihenfolge $Cr \gg Mo > W$ ^[3] eine schlüssige Erklärung.

In Analogie zur Hydrierung läßt sich Norbornadien mit Silanen (R_3SiH) auch hydrosilylieren, und zwar sowohl photokatalytisch mit $[Cr(CO)_4(\eta^4\text{-nbd})]$ als auch im Dunkeln mit I. Beide Varianten liefern *endo*-1,2-, *exo*-1,2- und *homo*-1,4-Addukte in übereinstimmender Produktverteilung.

Experimentelles

Herstellung von I: $[Cr(CO)_4(\eta^4\text{-nbd})]$ (1.00 g, 3.9 mmol) wird in 200 mL Ethen-gesättigtem Pentan bei $-50^\circ C$ in einer Tauchlampenapparatur (Solidexglas, $\lambda \geq 280$ nm; Hg-Brenner Philips HPK 125 W) ca. 3 h belichtet, bis das Edukt (\bar{v}_{CO} [cm^{-1}]) = 2043, 1961, 1946, 1917 weitgehend umgesetzt ist. Während der Aufarbeitung wird die Temperatur bei $\leq -30^\circ C$ gehalten. Nach Zugabe von ca. 2 g Kieselgel (zwecks Adsorption leicht zersetzlicher Nebenprodukte) wird einige Minuten gerührt, im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 3 mal 10 mL Ethen-gesättigtem Pentan auf eine Säule (Kieselgel 60 Merck; 2 \times 15 cm) überführt und mit weiterem Lösungsmittel eluiert. Aus der ersten von zwei gelben Fraktionen kristallisiert nach Einengen im Vakuum auf ca. 50 mL und Abkühlen auf $-78^\circ C$ reines *mer*- $[Cr(CO)_3(\eta^4\text{-nbd})(\eta^2\text{-ethen})]$ aus (0.46 g, 46%). $F_p = 46^\circ C$; korrekte Elementaranalyse (C, H, Cr); IR (*n*-Hexan): \bar{v} [cm^{-1}] = 2005 (m), 1933 (sst) (CO); 1H -NMR (400 MHz, C, D_K , 243 K): $\delta = 0.85$ (m, 2H), 1.85 (s, br, 4H, Ethen), 3.00 (s, br, 2H), 3.16 (s, br, 2H), 3.89 (s, br, 2H); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C, D_K , 243 K): $\delta = 47.41$ (CH), 52.78 (Ethen), 55.66 (CH), 59.95 (CH_2), 79.47 (CH), 229.45 (CO), 232.62 (2 CO). Die zweite gelbe Fraktion der Chromatographie enthält restliches, nicht umgesetztes Edukt.

Katalytische Hydrierungen mit I: Eine Lösung von I (4 - 6 mM) und NBD (0.2 - 0.8 M) oder Isopren in *n*-Hexan (mit Zusatz von *n*-Octan als innerem Standard) wird bei $\sim 35^\circ C$ bereitet, mit Wasserstoff begast, auf Raumtemperatur erwärmt und unter Lichtausschluß gerührt. Entnommene Proben werden zur oxidativen Zerstörung des Komplexes mit wässriger Cer(IV)-ammoniumnitratlösung behandelt und gaschromatographisch analysiert. Bei Druckversuchen wird die vorgekühlte Lösung rasch in den zuvor evakuierten Autoklaven eingesaugt und H_2 oder D_2 aufgepreßt.

Eingegangen am 6. Mai 1991 [Z 4611]

- [1] G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 82 (1973) 733 - 735.
- [2] G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) 393 - 405.
- [3] D. J. Dahrenbourg, H. H. Nelson, III, M. A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 896 - 903.
- [4] a) M. J. Mirbach, D. Steinmetz, A. Saus, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) C13 - C15; b) M. J. Mirbach, T. N. Phu, A. Saus, *ibid.* 236 (1982) 309 - 320.
- [5] a) J. Nasielski, P. Kirsch, L. Wilputte-Steinert, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) C13 - C14; b) G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2507 - 2508.
- [6] M. Wrighton, M. A. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5764 - 5765.
- [7] a) G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) 407 - 412; b) G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *J. Mol. Catal.* 1 (1975/76) 265 - 273.
- [8] I. Fischler, M. Budzwait, E. A. Koerner von Gustorf, *J. Organomet. Chem.* 105 (1976) 325 - 330.
- [9] F.-W. Grevels, J. Jacke, W. E. Klotzbücher, K. Schaffner, R. H. Hooker, A. J. Rest, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 201 - 224.
- [10] a) S. A. Jackson, P. M. Hodges, M. Poliakoff, J. J. Turner, F.-W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1221 - 1233; b) P. M. Hodges, S. A. Jackson, J. Jacke, M. Poliakoff, J. J. Turner, F.-W. Grevels, *ibid.* 112 (1990) 1234 - 1244.
- [11] Die Besetzung der freien Koordinationsstelle durch ein Solvensmolekül wird der Übersichtlichkeit halber weggelassen.
- [12] F.-W. Grevels, J. Jacke, P. Betz, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Organometallics* 8 (1989) 293 - 298.
- [13] W. Gerhartz, F.-W. Grevels, W. E. Klotzbücher, E. A. Koerner von Gustorf, R. N. Perutz, *Z. Naturforsch.* B40 (1985) 518 - 523.
- [14] a) F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 681 - 683; b) H. Angermund, F.-W. Grevels, R. Moser, R. Benn, C. Krüger, M. J. Romão, *Organometallics* 7 (1988) 1994 - 2004; c) F.-W. Grevels, J. Jacke, W. E. Klotzbücher, S. Özkar, V. Skibbe, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1017 - 1024.

Der 6-Desoxy-6-*N*-histamino- β -cyclodextrin-Kupfer(II)-Komplex, ein neuer enantioselektiver Rezeptor für aromatische Aminosäuren **

Von Giuseppe Impellizzeri, Giuseppe Maccarrone, Enrico Rizzarelli*, Graziella Vecchio, Roberto Corradini und Rosangela Marchelli*

Cyclodextrine werden – entweder kovalent an die stationäre Phase gebunden oder als chirale Additive zum Laufmittel – für die Trennung von Enantiomeren in der Gas-^[11] und der Flüssigkeitschromatographie^[2] vielfach verwendet. Vor einigen Jahren wurde gezeigt, daß β -Cyclodextrine mit einer positiven und einer negativen Ladung an den C6-Atomen benachbarter Glucoseringe L- und D-Tryptophan auf der Grundlage einer Dreipunkt-Wechselwirkung (zwei polare Wechselwirkungspositionen und der hydrophobe Hohlraum) enantioselektieren^[3].

Durch chemische Modifikation der Cyclodextrinstruktur kann man sich jedoch auch andere Wechselwirkungen, wie sie etwa bei der Ligandenaustauschchromatographie (LEC)^[4] auftreten, zunutze machen. Daher synthetisierten wir 6-Desoxy-6-*N*-histamino- β -cyclodextrin (β -CDhm)^[5] als eine Verbindung, die besonders zur Koordination von Übergangsmetall-Ionen geeignet sein sollte. β -CDhm bildet in der Tat einen 1:1-Komplex mit Kupfer(II)-Ionen^[5] und wird so zu einem idealen Rezeptor für die Enantiomerenerkennung bei aromatischen Aminosäuren.

Wir berichten nun über die direkte hochdruckflüssigkeitschromatographische Trennung von D- und L-Tryptophan an einer konventionellen achiralen Umkehrphasen-Säule (RP-18) durch Zugabe des Kupfer(II)-Komplexes von β -CDhm zur mobilen wässrigen Phase. Um quantitative Daten über die für die chirale Erkennung wesentlichen Wechselwirkungen zu erhalten, untersuchten wir die Bildung und Stabilität der ternären Komplexe aus Kupfer(II), β -CDhm und L- oder D-Tryptophan in wässriger Lösung mit potentiometrischen und spektroskopischen Methoden (Circulardichroismus, CD).

Elution von D- und L-Trp mit $H_2O/MeOH$ (80/20) bei pH 7.5 unter Zusatz von $Cu^{II}(\beta\text{-Chm})$ lieferte tatsächlich eine Basislinientrennung mit einem Enantioselektivitätsfaktor α von 1.41 (Elutionsreihenfolge $k_D' < k_L'$). Dagegen wurden D- und L-Alanin wesentlich schneller eluiert und nicht getrennt. Dies ist das erste Beispiel einer kombinierten Einschluß-/Ligandenaustauschchromatographie zur Trennung von optischen Isomeren. Wurde β -CDhm bei pH 7.5 ohne Kupfer(II) zur mobilen Phase gegeben, war die Elutionsreihenfolge umgekehrt, was dafür spricht, daß bei der erstgenannten Trennung sowohl ein Einschlußmechanismus als auch eine Komplexierung am Metall-Ion eine Rolle spielen.

Außerdem scheint es sich um eine der wenigen Trennungen zu handeln, bei denen die Unterscheidung der Enantiomere in der wässrigen mobilen Phase stattfindet, wobei das stärker gebundene Isomer als erstes eluiert wird. Es ist daher hier möglich, die Enantioselektivität auf der Basis molekularer Thermodynamik in wässriger Lösung zu behandeln.

[*] Prof. Dr. E. Rizzarelli, G. Impellizzeri, G. Maccarrone, G. Vecchio
Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università
e
Istituto per lo Studio delle Sostanze Organiche Naturali di
Interesse Biologico e Chimico Farmaceutico del CNR
Viale A. Doria 6, I-95125 Catania (Italien)
Prof. Dr. R. Marchelli, R. Corradini
Istituto di Chimica Organica dell'Università
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (Progetto Finalizzato Chimica Fine e Secondaria II) gefördert.

Potentiometrische Titrationen als Funktionen des pH-Wertes wurden in wäßriger Lösung mit β -CDhm (L), Cu^{II} und zwei Paaren von Aminosäuren (A), D- und L-Trp sowie D- und L-Ala, durchgeführt; dabei wurden drei Arten gemischter Verbindungen identifiziert: $[\text{CuLAH}_2]^{3\oplus}$, $[\text{CuLAH}]^{2\oplus}$ und $[\text{CuLA}]^\oplus$ (Stabilitätskonstanten siehe Tabelle 1). In $[\text{CuLAH}_2]^{3\oplus}$ und $[\text{CuLAH}]^{2\oplus}$ wurden von beiden

Tabelle 1. Logarithmus der Bruttostabilitätskonstanten ($\lg \beta$) [a] der ternären Komplexe aus Cu^{II} , β -CDhm (L) sowie D- und L-Aminosäuren (A, als Anionen) bei 25°C , $I = 0.1 \text{ M}$ (KNO_3).

A^\ominus	$[\text{CuLAH}_2]^{3\oplus}$	$[\text{CuLAH}]^{2\oplus}$	$[\text{CuLA}]^\oplus$
L-Trp [⊖]	25.03(1)	20.78(1)	16.12(1)
D-Trp [⊖]	25.02(3)	20.82(2)	16.47(2)
L-Ala [⊖]	25.12(4)	20.68(3)	15.53(4)
D-Ala [⊖]	25.12(5)	20.67(5)	15.51(2)

[a] Die allgemeine Gleichung für die Bildung der Komplexe lautet: $m\text{Cu}^{II} + l\text{L} + a\text{A}^\ominus + h\text{H}^\oplus \xrightleftharpoons{\beta_{\text{stab}}} [\text{Cu}_m\text{L}_a\text{A}_h]^{(m+h-a)\oplus}$. Die Stabilitätskonstanten für die einfachen Komplexe mit Protonen oder Kupfer(II)-Ionen wurden an anderer Stelle mitgeteilt [5, 6]: $\lg K_{\text{H}^\oplus} = 8.01$, $\lg K_{\text{H}_2\text{L}^\bullet} = 5.81$, $\lg K_{\text{AlaH}} = 9.69$, $\lg K_{\text{AlaH}^\bullet} = 2.44$, $\lg K_{\text{TrpH}} = 9.37$, $\lg K_{\text{TrpH}^\bullet} = 2.41$, $\lg K_{\text{CuL}^\bullet} = 7.26$, $\lg K_{\text{Cu}(\text{Ala})_2} = 8.17$, $\lg K_{\text{Cu}(\text{Trp})_2} = 6.77$, $\lg K_{\text{Cu}(\text{Trp})_2} = 8.29$, $\lg K_{\text{Cu}(\text{Trp})_2} = 7.13$.

Aminosäurepaare die Enantiomere gleich gut gebunden; ein signifikanter Unterschied in der Stabilität wurde nur bei Tryptophan und nur für den $[\text{CuLA}]^\oplus$ -Komplex gefunden. In diesem fungieren sowohl Tryptophan als auch β -CDhm als zweizähnige Liganden, wobei die beiden Aminogruppen, wie allgemein bei ternären Komplexen von Histamin und anderen Aminosäuren^[6], höchstwahrscheinlich *cis*-ständig sind. Die relative Stabilität wird durch die Stellung der aromatischen Seitenkette des Tryptophan-Moleküls zum Cyclodextrin-Hohlraum bestimmt, die dazu führen kann, daß die Bildung einer Einschlußverbindung beispielsweise nur bei D-Trp und nicht bei L-Trp möglich ist (Abb. 1). Die Orientierung der Alanin-Seitenkette zum Hohlraum ist dagegen wegen ihrer geringen Größe nicht von Bedeutung; daher beobachtet man hier weder eine Trennung bei der HPLC noch Enantioselektivität bei der Bildung des ternären Komplexes.

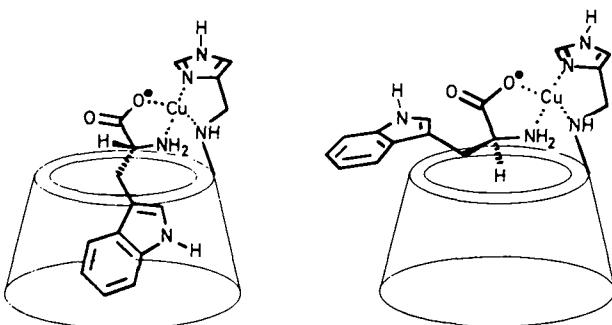


Abb. 1. Schematische Darstellung der ternären Komplexe $[\text{CuLA}]^\oplus$ mit D- (links) und L-Tryptophan (rechts).

Wie man CD-spektroskopisch sowohl im sichtbaren als auch im UV-Bereich zeigen kann, weist die Seitenkette bei D-Trp wirklich eine asymmetrischere Umgebung als bei L-Trp auf: Bei einem pH-Wert von 7.5 gewannen die CD-Banden beider Chromophore (Cu^{II} und die aromatische Aminosäureseitenkette) durch die Komplexierung für D-Trp ungewöhnlich stark an Intensität, während für L-Trp die Intensität wesentlich weniger verändert wurde (Abb. 2). Durch das tiefere Eindringen der aromatischen Seitenkette von D-Trp in

den β -CDhm-Hohlraum wird auch das Kupfer-Ion in diesen Hohlraum gezogen und so die CD-Intensität der d-d-Übergänge im Vergleich zu der des binären $[\text{Cu}(\beta\text{-CDhm})]^{2\oplus}$ -Komplexes erhöht.

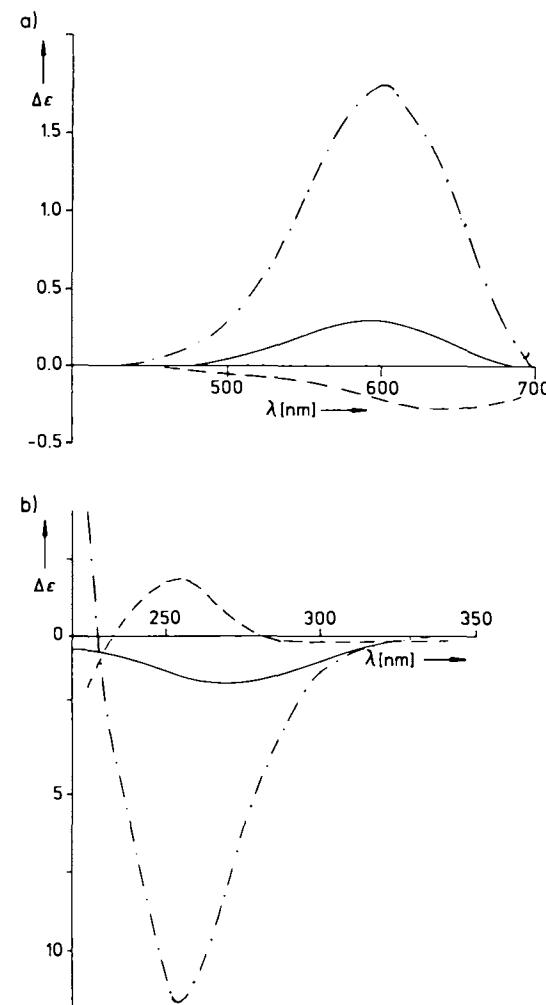


Abb. 2. CD-Spektren in wäßriger Lösung bei pH 7.5 im sichtbaren (a) und UV-Bereich (b). — $[\text{Cu}(\beta\text{-CDhm})]^{2\oplus}$, - - - $[\text{Cu}(\beta\text{-CDhm})(\text{L-Trp}^\ominus)]^\oplus$, - · - $[\text{Cu}(\beta\text{-CDhm})(\text{D-Trp}^\ominus)]^\oplus$.

Diese Befunde sollten zu weiteren Untersuchungen zu den am Trennprozeß beteiligten Mechanismen und zur Ausweitung der Methode auf andere Aminosäuren anregen.

Experimentelles

Zur Synthese von β -CDhm wurde wasserfreies 6-O-*p*-Tosyl- β -cyclodextrin [7] (1 g, 0.77 mmol) in 40 mL wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) durch fünfständiges Rühren mit NaI in zehnfachem Überschuß bei 90°C in die entsprechende Iodverbindung überführt und diese dann 24 h bei 60°C in DMF unter Stickstoff mit Histamin in zehnfachem Überschuß umgesetzt. Nach Reinigung an CM-Sephadex-C-25 wurde β -CDhm in einer Gesamtausbeute von 40% erhalten. Die Charakterisierung erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse [5].

Die chromatographischen Trennungen wurden mit einer Waters-6000A-HPLC-Pumpe, einer Radialpeak-C₁₈-Kartusche ($10 \times 0.8 \text{ cm}$) und einen UV-Detektor (Waters, Modell 440; 280 nm) durchgeführt; die mobile Phase wurde wie früher beschrieben [4c] hergestellt. β -CDhm kann nach dem Ausfällen von Kupfer(II) als CuS, der Filtration und Reinigung durch HPLC an einer Technosphere-5-Amino-Säule ($30 \times 0.4 \text{ cm}$) mit $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1) aus dem Eluenten zurückgewonnen werden.

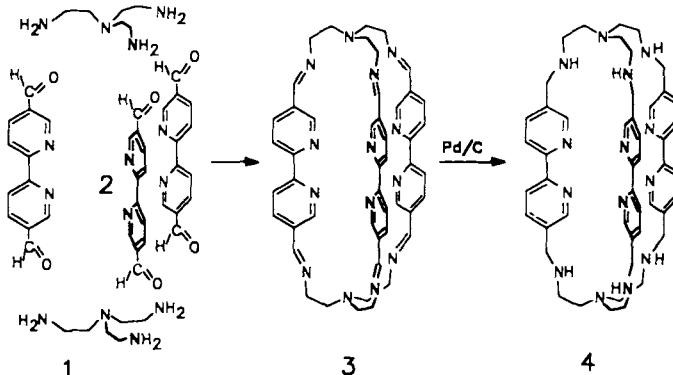
Die potentiometrischen Titrationen wurden in wäßriger Lösung mit zwei vollautomatischen, computergesteuerten Potentiometern (Metrohm E654) und einer kombinierten Glaselektrode (Metrohm 125) durchgeführt. Alle potentiometrischen Daten wurden mit dem Programm SUPERQUAD [8] ausgewertet.

Für die CD-Messungen wurde ein JASCO-J-500A-Spektropolarimeter, ausgerüstet mit einem DP-500N-Datenprozessor, verwendet.

Eingegangen am 4. Februar,
ergänzte Fassung am 29. Mai 1991 [Z 4419]

- [1] V. Schurig, H. P. Nowotny, *Angew. Chem.* 102 (1990) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 939.
- [2] T. J. Ward, D. W. Armstrong, *J. Liq. Chromatogr.* 9 (1986) 407.
- [3] I. Tabushi, Y. Kuroda, T. Mizutani, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4514.
- [4] a) P. E. Hare, E. Gil-Av, *Science* 204 (1979) 1226; b) V. A. Davankov, A. A. Kurganov, A. S. Bochkov, *Adv. Chromatogr.* 22 (1983) 71; c) E. Armani, L. Barazzoni, A. Dossena, R. Marchelli, *J. Chromatogr.* 441 (1988) 287.
- [5] R. P. Bonomo, V. Cucinotta, F. D'Alessandro, G. Impellizzeri, G. Vecchio, E. Rizzarelli, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [6] G. Borghesani, F. Pulidori, M. Remelli, R. Purello, E. Rizzarelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990, 2095.
- [7] I. Tabushi, N. Shimizu, T. Sugimoto, M. Shiozuka, K. Yamamura, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7100.
- [8] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1195.

Durch Reduktion von **3** mit Pd/H₂ bei Raumtemperatur erhielten wir das makrobicyclische Polyamin **4** (>50% Ausb.).



Ein makrobicyclischer Tris-bipyridin-Ligand sowie ein Cu¹- und ein Ag¹-Komplex **

Von Javier de Mendoza*, Esther Mesa,
Juan-Carlos Rodríguez-Ubis, Purificación Vázquez,
Fritz Vögtle*, Paul-Michael Windscheif, Kari Rissanen,
Jean-Marie Lehn*, Daniel Lilienbaum und Raymond Ziessel

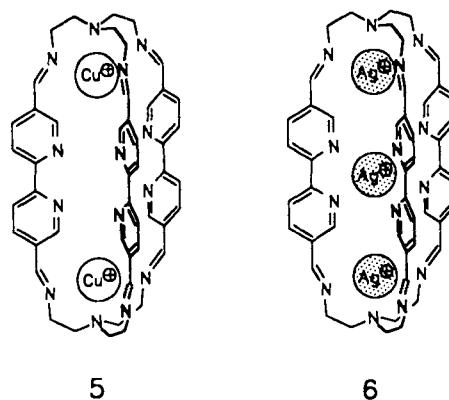
Tris(2-aminoethyl)amin (Tren) **1**^[11] ist ein ausgezeichneter Ligand für Übergangsmetall-Ionen und deshalb ein interessanter Baustein für Cryptanden^[22]. Makrobicyclische sechsfache Schiff-Basen lassen sich durch Kondensation des Triamins **1** mit Dicarbonylverbindungen in einem Schritt in hoher Ausbeute erhalten^[3]. Wegen der Bedeutung der Metallkomplexe von 2,2'-Bipyridin für die Photochemie, die Photophysik und die Wasserspaltung^[4] versuchten wir, Tren **1** mit 5,5'-Diformyl-2,2'-bipyridin **2** zur Käfigstruktur **3** zu verknüpfen.

Den Dialdehyd **2** konnten wir mit 50% Ausbeute aus 5,5'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin^[5] über eine Sommelet-Reaktion und aus dem entsprechenden Dialkohol über eine Swern-Oxidation in 93% Ausbeute^[6] erhalten. Durch Umsetzung von **1** mit **2** entsteht der Makrobicyclus **3** unter milden Bedingungen in einer Ausbeute von 78%. Bei dieser Eintopfreaktion, in der sechs neue Bindungen in einem Schritt zu einem 14 Stickstoff-Donorzentren enthaltenden Käfig-Liganden geknüpft werden, ist keine hohe Verdünnung notwendig, da **3** während der Umsetzung ausfällt.

[*] Prof. Dr. J. de Mendoza, E. Mesa, Dr. J.-C. Rodríguez-Ubis, Dr. P. Vázquez
Departamento de Química, Universidad Autónoma de Madrid
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. P.-M. Windscheif
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1
Prof. Dr. J.-M. Lehn, D. Lilienbaum, Dr. R. Ziessel
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Priv.-Doz. Dr. K. Rissanen
Department of Chemistry, University of Jyväskylä
Kyllinkatu 1-3, SF-40100 Jyväskylä (Finnland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT PB87-0109), vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT-0329120A), vom CNRS (URA 422) und Akademie von Finnland (Nr. 1031002) gefördert. – Unsere drei Gruppen in Madrid, Bonn und Strasbourg, unterstützt von der finnischen Gruppe, arbeiten unabhängig voneinander am gleichen Projekt und entschieden sich freundschaftlich im europäischen Geiste zu einer gemeinsamen Veröffentlichung.

Die Bis-Cu¹- und Tris-Ag¹-Komplexe **5** (78% Ausb.) bzw. **6** (67% Ausb.) stellten wir aus **3** und der zwei- bzw. dreifachen molaren Menge an [Cu(CH₃CN)₄]BF₄^[7] bzw. AgBF₄ dar. Die ¹H-NMR-Spektren dieser Komplexe unterscheiden sich deutlich von denen des freien Liganden **3**. Alle Signale sind tieffeldverschoben; am stärksten ($\Delta\delta = 1.23$) die der Bipyridin-C₆-Protonen im Komplex **6** (Anisotropieeffekte).



Röntgenstrukturanalysen des freien Liganden **3** und seines Tris-Ag¹-Komplexes **6** lassen endo-endo-Konformationen^[8] für die Tren-Einheiten erkennen (Abb. 1).

Der Abstand zwischen den zentralen Tren-Stickstoffatomen ist für **3** und **6** nahezu gleich (1470 bzw. 1466 pm). Ähnliche Donor-Distanzen in Cryptanden und den entsprechenden Cryptaten (1550 pm) wurden schon für einen Tris(diphenylmethan)-Makrobicyclus und dessen zweikernigen Cu¹-Komplex gefunden^[3a]. Die C₃-Symmetrie des freien Liganden **3** geht im Komplex **6** nahezu in D₃-Symmetrie über (siehe Abb. 2). Während in **3** die Bipyridin-Einheiten aufgrund der Elektronenpaarabstoßung in anti-Konformation vorliegen, sind alle Bipyridin-Stickstoffatome von **6** in das Molekülinnere gerichtet und koordinieren das zentrale Ag¹-Ion in einer verzerrten Oktaederanordnung^[9]. Die beiden anderen Ag¹-Ionen haben eine starke trigonal-pyramidal verzerrte Koordinationsphäre. Die Torsionswinkel der Bipyridin-Einheiten in **3** und **6** ändern sich dabei von -163.3° , -160.9° und -166.9° zu -21.9° , -27.7° und 1.0° . In **6** komplexieren die Imin-Stickstoffatome die Ag¹-Ionen, wodurch sich ihre Abstände von 443–452 pm in freien Liganden **3** zu 382–394 pm im Komplex **6** verkürzen. Der Abstand