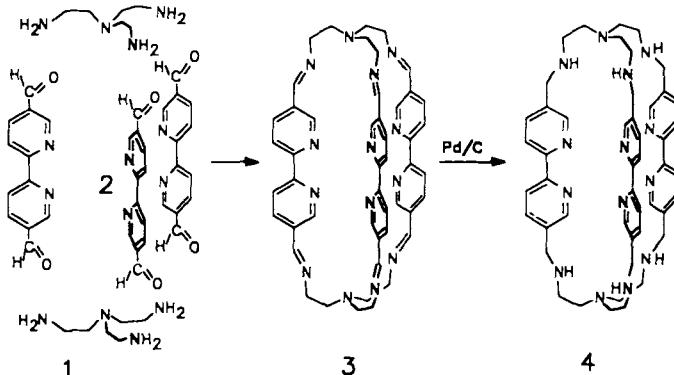


Für die CD-Messungen wurde ein JASCO-J-500A-Spektropolarimeter, ausgerüstet mit einem DP-500N-Datenprozessor, verwendet.

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

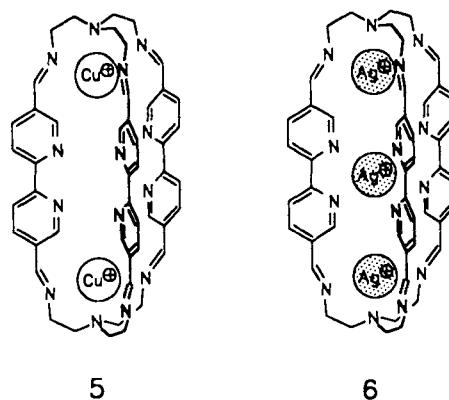
Tris(2-aminoethyl)amin (Tren) **1**^[1] ist ein ausgezeichneter Ligand für Übergangsmetall-Ionen und deshalb ein interessanter Baustein für Cryptanden^[2]. Makrobicyclische sechsfache Schiff-Basen lassen sich durch Kondensation des Triamins **1** mit Dicarbonylverbindungen in einem Schritt in hoher Ausbeute 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

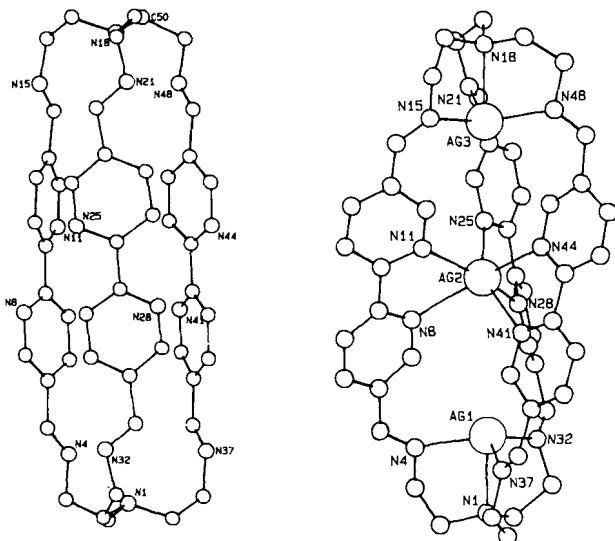


Abb. 1. Strukturen von 3 (links) und dem Ag^1 -Cryptat 6 (rechts) im Kristall. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] des Ag^1 -Komplexes: Ag1-N1 244.6(7), Ag1-N4 231.6(8), Ag1-N32 229.0(9), Ag1-N37 228.0(8), Ag2-N8 250.4(7), Ag2-N11 248.1(6), Ag2-N25 244.4(6), Ag2-N28 250.6(7), Ag2-N41 248.9(6), Ag2-N44 247.7(7), Ag3-N15 229.3(8), Ag3-N18 243.1(7), Ag3-N21 229.9(7), Ag3-N48 229.3(9); Ag3-Ag2-Ag1 176.43(4); N4-Ag1-N1 76.5(3), N32-Ag1-N1 76.2(3), N32-Ag1-N4 113.3(3), N37-Ag1-N1 77.9(3), N37-Ag1-N4 112.2(3), N37-Ag1-N32 119.5(3), N11-Ag2-N8 66.3(2), N25-Ag2-N8 107.6(2), N25-Ag2-N11 99.3(2), N28-Ag2-N8 97.5(2), N28-Ag2-N11 155.7(2), N28-Ag2-N25 67.4(2), N41-Ag2-N8 96.3(2), N41-Ag2-N11 106.0(2), N41-Ag2-N25 150.6(2), N41-Ag2-N28 93.2(2), N44-Ag2-N8 149.1(2), N44-Ag2-N11 93.7(2), N44-Ag2-N25 98.5(2), N44-Ag2-N28 107.9(2), N44-Ag2-N41 65.5(2), N18-Ag3-N15 77.4(3), N21-Ag3-N15 116.1(3), N21-Ag3-N18 76.9(3), N48-Ag3-N15 115.2(3), N48-Ag3-N18 76.4(3), N48-Ag3-N21 113.7(3).

zwischen dem Metall und den tertiären Stickstoffatomen beträgt 244 und 243 pm; die Ag^1 - Ag^1 -Distanz 490 und 493 pm. Der Abstand der Bipyridin-N-atome zum zentralen Ag^1 -Ion liegt zwischen 244 und 250 pm.

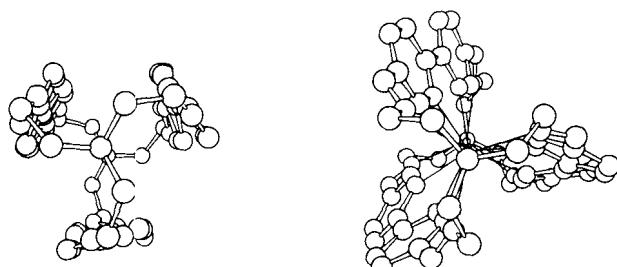


Abb. 2. Strukturen von 3 (links) und 6 (rechts) im Kristall; Blick in Richtung Längsachse.

Ein mononuklearer^[10] und zwei dinukleare^[3a] Ag^1 -Komplexe verwandter Verbindungen sind bekannt. Das Cryptat 6 ist allerdings der erste Komplex, der drei Ag^1 -Ionen in linearer Anordnung einschließt.

Der Cryptand 3 eröffnet die Möglichkeit, homo- und hetero-trinukleare Metallcryptate unterschiedlicher Bindungs-, elektrochemischer und photophysikalischer Eigenschaften herzustellen. So haben wir bereits den heteronuklearen Cu^1 - Ag^1 - Cu^1 -Komplex nachgewiesen. Weitere Entwicklungen in diesem Bereich zielen auf den Einschluß organischer Substrate im Käfig der Makrocyclen 3 und 5 und ihrer protonierten oder alkylierten Derivate.

Experimentelles

3: Zu einer Lösung aus Tren 1 (0.047 g, 0.32 mmol) in 5 mL trockenem Acetonitril wird bei Raumtemperatur unter Argon eine Suspension des Dialdehyds 2 (farblose Kristalle, $\text{Fp} = 228^\circ\text{C}$; 0.1 g, 0.47 mmol) in 5 mL Acetonitril getropft, der orange Feststoff wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle; $\text{Fp} = 280^\circ\text{C}$ (CH_3OH); Ausb. 78%; UV-VIS ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, 99:1): λ_{max} [nm] (ϵ) = 308 (85300) 263 (40100); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 2.80 (m, 12 H; CH_2), 3.79 (m, 12 H; CH_2N), 7.73 (dd, J = 8.25 Hz, J = 2.40 Hz, 6 H; H4), 7.89 (d, J = 8.25 Hz, 6 H; H3), 8.24 (s, 6 H; CH = N), 8.40 (d, J = 2.40 Hz, 6 H; H6); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$, 99:1, 25°C): δ = 53.5 (CH_2N), 58.3 (CH_2N), 121.3 (C3), 131.5 (C5), 134.3 (C4), 150.3 (C2), 156.5 (C6), 159.8 (CH = N); MS (FAB⁺, *m*-Nitrobenzylalkohol): m/z 821.4 (M^+ + H).

4: HBr : Ausb. 52%; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , CD_3OD , 25°C): δ = 2.7 (m, 12 H; CH_2N), 3.3 (m, 12 H; CH_2NH), 4.15 (s, 12 H; Aryl- $\text{CH}_2\text{-NH}$), 8.0 (d, J = 8.25 Hz, 6 H; H3), 8.40 (dd, J = 8.25 Hz, J = 2.40, 6 H; H4), 8.60 (d, J = 2.40, 6 H; H5); MS (FAB⁺, *m*-Nitrobenzylalkohol): m/z 833.6 (M^+ + H).

5: Ausb. 78%; UV-VIS ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, 99:1): λ_{max} [nm] (ϵ) = 373 sh (15100), 303 sh (47300), 263 (50200); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 3.19 (m, 12 H; CH_2N), 3.90 (m, 12 H; CH_2N), 8.05 (dd, J = 8.20 Hz, J = 2.00 Hz, 6 H; H4), 8.21 (d, J = 8.20 Hz, 6 H; H3), 8.70 (s, 6 H; CH = N), 8.94 (d, J = 2.00 Hz, 6 H; H6).

6: Ausb. 67%; UV-VIS ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, 99:1): λ_{max} [nm] (ϵ) = 306 (73700), 274 sh (47800); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN , 25°C): δ = 3.10 (m, 12 H; CH_2N), 3.84 (m, 12 H; CH_2N), 8.24 (dd, J = 8.20 Hz, J = 2.30 Hz, 6 H; H4), 8.42 (d, J = 8.20 Hz, 6 H; H3), 8.77 (br. s, 6 H; CH = N), 9.63 (d, J = 2.30 Hz, 6 H; H6); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CD_3CN , 25°C): δ = 51.6 (CH_2N), 58.8 (CH_2N), 123.9 (C3), 132.8 (C4), 140.9 (C5), 145.3 (C2), 154.0 (C6), 162.0 (CH = N).

Eingegangen am 21. Mai 1991 [Z 4636]

CAS-Registry-Nummern:

1, 4097-89-6; 2, 135822-72-9; 3, 135852-89-0; 3· H_2O , 135822-73-0; 4· xHBr , 135877-62-2; 5, 135822-75-2; 6, 135852-91-4.

- [1] J. E. Prue, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 963.
- [2] a) J.-M. Lehn, S. H. Pine, E. Watanabe, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 676; b) Dietrich, M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, R. B. Sessions, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 289; c) R. J. Motekaitis, A. E. Martell, I. Murase, J.-M. Lehn, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3630.
- [3] a) J. Jazwinski, J.-M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, J. Guilhem, C. Pascard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1691; b) J.-M. Lehn, R. Meric, J.-P. Vigneron, I. Bkouche-Waksman, C. Pascard, *ibid.* 1991, 62; c) D. MacDowell, J. Nelson, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 385; d) D. MacDowell, J. Nelson, V. McKee, *Polyhedron* 8 (1989) 1143; e) O. Kocian, R. J. Mortimer, P. D. Beer, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 5069.
- [4] Ein Aspekt: a) K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 159; b) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *ibid.* 84 (1988) 85; c) F. Barigelli, L. de Cola, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, F. Vögtle, F. Ebmeyer, S. Grammenudi, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4662.
- [5] F. Ebmeyer, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1725.
- [6] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* 1981, 165.
- [7] B. J. Hathaway, D. G. Holah, J. D. Postlethwaite, *J. Chem. Soc.* 1961, 3215.
- [8] Kristallstrukturanalyse von 3: $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{·}4\text{H}_2\text{O}$, farblose Kristalle, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $M_r = 893.06$; $a = 1721.6(3)$, $b = 1631.0(2)$, $c = 1719.6(3)$ pm, $\alpha = 97.98(4)^\circ$; $V = 4782(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$; $\rho_{\text{er}} = 1.241$ g cm⁻³; $\text{Cu}_{\text{K}_{\alpha}}$ ($\lambda = 1.5418$ Å); $\mu = 0.63$ mm⁻¹; $F(000) = 1896$; $T = 296 \pm 1$ K; Kristallabmessungen: $0.20 \times 0.20 \times 0.30$ mm; CAD4-Diffraktometer (Enraf Nonius); Korrekturen: Lorentz-Polarisation, linearer ca. 45%-Abfall (korrigiert mit den Faktoren 1.00 bis 1.53 auf I), empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) mit minimalen und maximalen Korrekturkoeffizienten 0.884 bzw. 1.254; $2\theta = 4 - 100^\circ$; hkl -Bereich $h = -1 \rightarrow 17$, $k = -1 \rightarrow 16$, $l = -17 \rightarrow 17$; 6085 gemessene, 4918 unabhängige Reflexe, 3642 mit $I > 2.0 \sigma(I)$. Die Struktur wurde mit SHELXS gelöst. Verfeinerung: Volla Matrix/kleinste Quadrate, $R = 0.053$, $R_w = 0.061$ ($w = w' [1.0 - (\Delta F/6 \cdot \sigma F)^2]$, mit w' = Chebychev-Polynom für F_F mit drei Koeffizienten (10.8, 4.3 und 7.95)), $R_{\text{int}} = 0.020$. - Kristallstrukturanalyse von 6: $[\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{·}3(\text{BF}_3)_2]$, blaßgelbe Kristalle, triklin, Raumgruppe $P-1$ (Nr. 2); $M_r = 1405.02$; $a = 1358.0(1)$, $b = 1433.3(3)$, $c = 1576.7(2)$ pm, $\alpha = 106.95(1)$, $\beta = 99.98(1)$, $\gamma = 82.99(1)^\circ$; $V = 2894(1) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$; $\rho_{\text{er}} = 1.612$ g cm⁻³; $\text{Cu}_{\text{K}_{\alpha}}$ ($\lambda = 1.5418$ Å); $\mu = 8.97$ mm⁻¹; $F(000) = 1396$; $T = 296 \pm 1$ K; Kristallabmessungen: $0.15 \times 0.15 \times 0.20$ mm; CAD4-Diffraktometer (Enraf Nonius); Korrekturen: Lorentz-Polarisation, empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) mit minimalen und maximalen Korrekturkoeffizienten 0.759 bzw. 1.532; $2\theta = 4 - 130^\circ$; hkl -Bereich $h = -1 \rightarrow 15$, $k = -16 \rightarrow 16$, $l = -18 \rightarrow 18$; 10488 gemessene, 9596 unabhängige Reflexe, 5415 mit $I > 3.0 \sigma(I)$. Die Struktur wurde mit SHELXS gelöst. Verfeinerung: Block-Matrix kleinste Quadrate

- (drei Blöcke). $R = 0.058$, $R_w = 0.070$ ($w = w' [1.0 - (\Delta F/6 \cdot \sigma F)^2]^2$, mit $w' =$ Chebychev-Polynom für F , mit drei Koeffizienten (16.3, -0.097 und 12.9)), $R_{int} = 0.045$, anisotrop verfeinert für die Nicht-H-Atome, H-Atome wurden mit C-H-Abstand 1.0 Å idealisiert berechnet und in die abschließende Strukturfaktorberechnung mit einbezogen, aber nicht verfeinert (Programme CRYSTALS und PLUTO). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1 EW (Großbritannien), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] MM2-Rechnungen ergaben eine Energiedifferenz der „sterischen Energie“ zwischen der Konformation des freien Liganden 3 und der im Tris-Ag⁺-Komplex 6 vorliegenden Konformation von ca. 57 kJ mol⁻¹ [auf HP9000 Modell 825S SRX; als Option des Molecular-Modelling-Programms MOLEK9000 (Version Februar 1991), P. Bischof, ISKA (Bensheim)].
- [10] J. C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2264; b) B. Alpha, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1987.

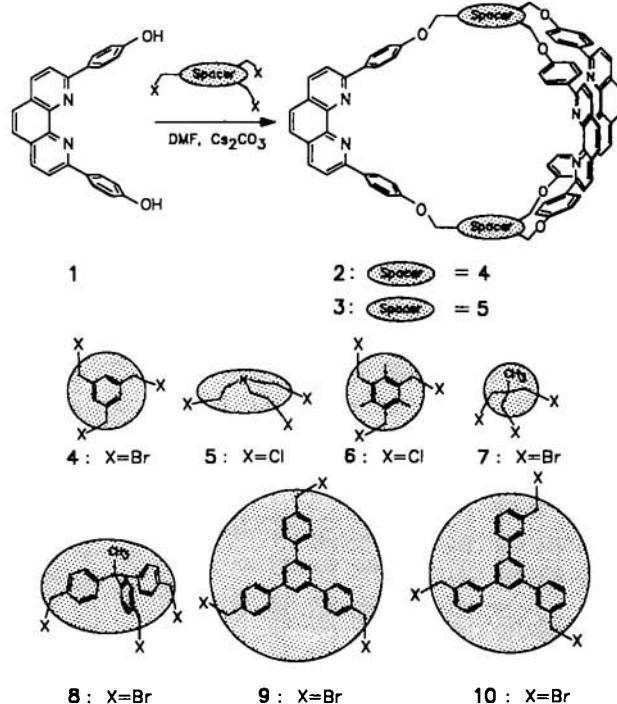
Endorezeptoren mit konvergenten Phenanthrolin-Einheiten: ein Hohlraum für sechs Gastmoleküle **

Von *Fritz Vögtle**, *Ingo Lüer*, *Vincenzo Balzani* und *Nicola Armaroli*

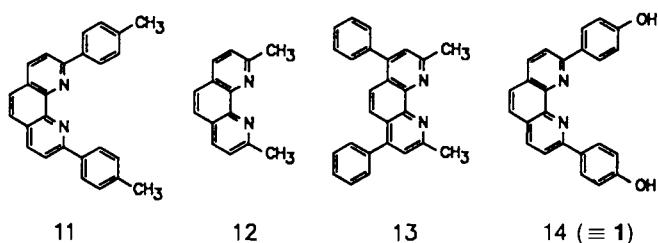
Durch käfigartige Verklammerung dreier 2,2'-Bipyridin-Einheiten wurden bisher Liganden erhalten, deren konformativ-eingeschränkte Flexibilität eine Verdrillung der Stickstoff-Donorzentren gegeneinander erlaubt^[1]. Die Verwendung von 1,10-Phenanthrolin anstelle von 2,2'-Bipyridin versprach eine Erhöhung der Präorganisation nach innen gerichteter Bindungsstellen in großen Hohlraummolekülen, wie Lehn et al.^[2a] für kleinere Liganden beschrieben hatten. Dadurch könnten mehrere organische Gastmoleküle im Innern eines großen Wirtmoleküls fixiert und dabei in enge räumliche Nachbarschaft gebracht werden – eine Voraussetzung für gezielte Reaktionen in Hohlräumen maßgeschneiderter Katalysatoren.

In den neuen Endorezeptoren^[2b] **2** und **3** wird durch die konvergent angeordneten Donorzentren das gewünschte Maß an *endo*-Präorganisation der Bindungsstellen erreicht, während die durch die Ether-Brücken bedingte konformativ-eingeschränkte Flexibilität die Einlagerung von Gastmolekülen kaum behindern sollte. Die Darstellung von **2** und **3** gelang in einer einstufigen Reaktion des von Sauvage et al.^[3] eingeführten 2,9-Bis(4-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolins **1** mit **4**^[4a] bzw. **5**^[4b] in 11% bzw. 2.3% Ausbeute. Die Ergebnisse von ¹H-NMR- und FAB-Massenspektren sowie von Elementaranalysen sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Wirtstrukturen; die Bildung entsprechender Makrobicyclen mit den Spacern **6**–**10**^[4c–e] wurde durch FAB-MS nachgewiesen.

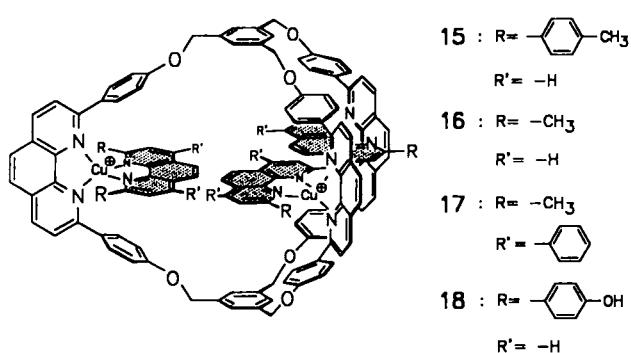
Wie für früher beschriebene Bipyridin-Hohlraummoleküle^[1b] erwarteten wir auch für **2** und **3** einen Einschluß von Trihydroxybenzolen. Versuche zur Komplexierung von 1,3,5-Trihydroxybenzol waren jedoch nicht erfolgreich, ebensowen-



nig wie solche mit dem besser an die Hohlraumgröße angepaßten 1,3,5-Tris(4-hydroxyphenyl)benzol; dies unterstreicht die Anforderungen an die Wirt/Gast-Komplementarität.



Überraschenderweise lassen sich jedoch im Innern des Makrobicyclus **2** 2,9-disubstituierte 1,10-Phenanthroline wie **11**–**14** als Cu⁺-Komplexe einlagern. Versetzt man eine Lösung von **2** in Dimethylformamid (DMF) mit [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in CH₃CN, gefolgt von einer Lösung von **11** oder **12** in CH₂Cl₂, so bilden sich quantitativ die an Luft und in Lösung beständigen Komplexe **15** bzw. **16**. Während Elementaranalysen die Summenformeln von **[15(BF₄)₃]·3H₂O** und **[16(BF₄)₃]·3H₂O** korrekt ergeben, wird das Vorliegen von *endo*-Komplexen



[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. I. Lüer
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1
Prof. Dr. V. Balzani, Dr. N. Armaroli
Dipartimento di Chimica dell'Università
via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT-0329120A) gefördert. Herrn Dr. G. Eckhardt und Frau Dr. S. Schuh, Universität Bonn, danken wir für die Aufnahme der FAB-Massenspektren, Herrn Prof. Dr. E. Steckhan und Herrn Dipl.-Chem. M. Frede, Universität Bonn, für die Aufnahme und Auswertung der Cyclovoltamogramme.