

Produkte erfolgt chromatographisch auf entgastem Kieselgel oder durch Destillation.

Weitere Aufarbeitung der Polyene **9**, **10** und **11**: Tieftemperaturchromatographie (-30°C) mit *n*-Pentan/ CHCl_3 -Gemischen. Die Gewinnung isomerenreiner all-(*E*)-Polyene erfolgt durch Bestrahlen mit Licht geeigneter Wellenlänge [$\lambda > 300\text{ nm}$ bei **9** (in Gegenwart von Iod) und **10**, $\lambda > 345\text{ nm}$ bei **11**] und Umkristallisieren.

Alle analytischen Daten stimmen mit denen von Schrock et al. überein (siehe [4]).

Eingegangen am 9. Juli 1992 [Z 5456]

CAS-Registry-Nummern:

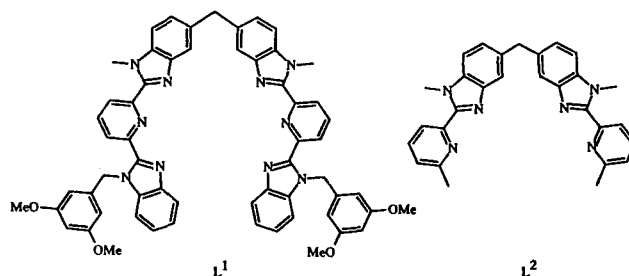
1, 917-92-0; **2**, 61382-45-4; **3**, 3588-12-3; **4**, 112008-10-3; **4(E,Z)**, 112008-09-0; **4(Z,Z)**, 112008-08-9; **5**, 144193-66-8; **6**, 144193-67-9; **7**, 144193-68-0; **8**, 144193-69-1; **9**, 121987-85-7; **10**, 121987-87-9; **11**, 121987-89-1.

- [1] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 3. Aufl., Allyn and Bacon, Boston, 1983.
- [2] T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1986; H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 76, Springer, New York, 1988.
- [3] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508–524.
- [4] K. Knoll, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7989–8004.
- [5] J. K. Stille, J. H. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2138–2152.
- [6] F. Effenberger, H. Schlosser, *Synthesis* **1990**, 11, 1085; W. Göhring, S. Roth, M. Hanack, *Synth. Met.* **1987**, 17, 259–262.
- [7] G. Zweifel, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2753.
- [8] R. Criegee, W. Hörauf, W. D. Schellenberg, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 126–132.
- [9] C. Tamborski, F. E. Ford, E. J. Soloski, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 237–239.
- [10] T. N. Mitchell, C. Nettelbeck, *Org. Magn. Reson.* **1987**, 25, 879. Bei der Stannylierung von **3** dürfen keinesfalls mehr als zwei Äquivalente der lithiorganischen Verbindung verwendet werden, da das Butadien **4** sonst wieder teilweise destannyliert wird. Dieser Befund widerspricht den Angaben von Ashe et al. (A. J. Ashe, S. Mahmoud, *Organometallics* **1988**, 7, 1878–1880).
- [11] Erste Kupplungsversuche von **2** und **4** mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) führten selbst nach einer Woche bei Raumtemperatur zu keiner Umsetzung. Mit $[\text{PdCl}(\text{bz})(\text{PPh}_3)_2]$ (bz = Benzyl) in THF konnte das Tetraen **9** nach drei Tagen in 21% Ausbeute isoliert werden, mit $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ in der gleichen Zeit sogar in 42%.
- [12] F. Sondheimer, D. A. Efrain, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1675–1681; R. Snyder, E. Arvidson, C. Foote, L. Harrigan, L. Christensen, *ibid.* **1985**, 107, 4117–4122.
- [13] Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 1.5404\text{ \AA}$), $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$, monokline Kristalle der Raumgruppe *Cc*. $a = 11.470(4)$, $b = 11.448(3)$, $c = 27.992(3)\text{ \AA}$, $\beta = 92.01(2)^{\circ}$, $V = 3673\text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.978\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.707\text{ cm}^{-1}$, 2451 Reflexe, davon 2202 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SIR). Man findet zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, die sich in ihrer Bindungsgeometrie im Rahmen der Fehlergenauigkeit nicht unterscheiden. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Im letzten Full-Matrix-Verfeinerungszyklus wurden die berechneten H-Atome im „riding-mode“ mit isotropen Temperaturkoeffizienten, die C-Atome mit anisotropen Temperaturkoeffizienten versehen. ($R = 0.056$, $R_w = 0.058$ für $w = 1$ und 181 Parameter). Die Subzelle von **10** (siehe Abbildung 1) ist verglichen mit der des Polyacetylen geringfügig aufgeweitet: $a = 8.10$, $b = 4.56$, $c = 2.47\text{ \AA}$; $V = 91.23\text{ \AA}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 661, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] R. H. Baughman, S. L. Hsu, L. R. Anderson, G. P. Pez, A. J. Signorelli, *NATO Conf. Ser.* **1979**, 6, 187.
- [15] R. H. Baughman, B. E. Kohler, I. J. Levy, C. Spangler, *Synth. Met.* **1985**, 11, 37–52.
- [16] J. C. Chien, F. E. Karasz, K. Shimamura, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 655.
- [17] H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds (Springer Ser. Solid State Sci. 63)*, Springer, Berlin, 1985.
- [18] P. M. Lathi, J. Obrzut, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1987**, 20, 2023–2026.
- [19] P. J. Nigrey, A. G. McDiarmid, A. J. Heeger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 83, 309–317.
- [20] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6555–6559.
- [21] C. W. Spangler, P.-K. Liu, A. A. Dembek, K. O. Havelka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 799, zit. Lit.

Ein zweikerniger, tripelhelicaler Lanthanoid-Komplex durch Selbstorganisation**

Von Gérald Bernardinelli, Claude Piguet* und Alan F. Williams

Die selektive Bildung supramolekularer Einheiten durch Selbstorganisation stößt auf beträchtliches Interesse^[1]. Doppel-^[2] und tripelhelicale Strukturen^[3] konnten durch Komplexierung von zwei oder mehr Metall-Ionen durch vielzählige Liganden erzeugt werden; die Helixachse ist dabei die Metall-Metall-Achse. Dietrich-Buchecker und Sauvage haben einen doppelhelicalen Cu_2^+ -Komplex zur Synthese der ersten Knotenverbindung^[4] eingesetzt. Zur Steuerung der Selbstorganisation wurden bisher überwiegend 3d- oder 4d-Metall-Ionen verwendet, im Prinzip sollte jedoch jedes Metall-Ion, dessen bevorzugte Koordinationsgeometrie bekannt ist, dazu in der Lage sein. Zur Verdeutlichung dieses Prinzips und aufgrund unseres Interesses an der Photochemie von Lanthanoid-Komplexen^[5] haben wir nun den ersten zweikernigen, tripelhelicalen Lanthanoid-Komplex hergestellt und seine Struktur im Kristall durch Röntgenbeugung ermittelt. Wir konnten bereits zeigen^[3], daß ein bis(zweizähliger) Ligand mit Metall-Ionen die oktaedrische Koordination bevorzugt und eine tripelhelicale Struktur aufbaut; im Falle der Lanthanoid-Ionen, bei denen höhere Koordinationszahlen auftreten, bietet ein bis(dreizähliger) Ligand die Möglichkeit, einen tripelhelicalen Komplex mit 4f-Metall-Ionen zu bilden, von denen jedes die Koordinationszahl neun hat, wie das einkernige komplexe Kation $[\text{Eu}(\text{terpy})]^{3+}$ (terpy = Terpyridyl)^[6] und dessen (pseudo)- D_3 -symmetrischer Bau zeigt. Für diesen Zweck schien uns der Ligand **L**¹, Bis{1-methyl-2-[6-[1-(3,5-dimethoxybenzyl)benzimidazol-2-yl]pyridin-2-yl]benzimidazol-5-yl}methan, eine konsequente Weiterentwicklung unseres bereits zur Komplexierung eingesetzten Liganden **L**²^[3,7], geeignet zu sein. **L**¹ enthält zwei durch einen Spacer getrennte dreizählige Untereinheiten; über die Bildung eines einkernigen,



monohelicalen Eu^{III} -Komplexes mit dem sechszähligen Liganden Sexipyridyl (sexipy) haben Constable et al. kürzlich berichtet^[8]. Dabei war nicht ersichtlich, ob die einkernige Struktur auf das Fehlen eines Spacers zwischen den beiden terpy-Einheiten oder auf die zusätzliche Komplexierung von Nitrat-Ionen zurückzuführen ist.

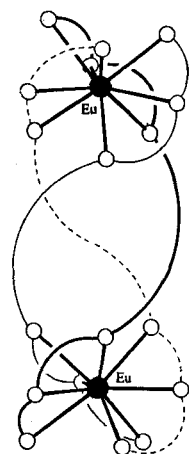
Die lipophilen 3,5-Dimethoxybenzyl-Gruppen in **L**¹ an den endständigen Benzimidazol-Ringen sollen die Löslichkeit des Liganden erhöhen und ¹H-NMR-spektroskopische

[*] Dr. C. Piguet, Dr. A. F. Williams
Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée
Université de Genève
30 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)
Dr. G. Bernardinelli
Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X, Université de Genève

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert (Stipendium-Nummer 20.30139.90).

Untersuchungen in Lösung unter Ausnutzung des intramolekularen diastereotopen Effekts^[9] ermöglichen. Die Umsetzung von L^1 mit wasserhaltigem Europium(III)-perchlorat in Acetonitril ergab eine gelbe Lösung, aus der nach langsamem Eindiffundieren von Diethylether über die Gasphase gelbe, prismenförmige Kristalle der Formel $[Eu_2L_3](ClO_4)_6$ ausfielen (Ausbeute 80%). Die FAB-Massenspektren (FAB = Fast Atom Bombardment) zeigten zwei bei m/z 3690.0 und 3590.9 zentrierte Peaks, deren Isotopenverteilungen den Molekül-Ionen $[Eu_2L_3](ClO_4)_5^+$ bzw. $[Eu_2L_3](ClO_4)_4^+$ entsprachen.

Die Röntgenstrukturanalyse von $[Eu_2L_3](ClO_4)_6 \cdot 9CH_3CN$ bestätigte das Vorliegen eines tripelhelicalen Kations $[Eu_2L_3]^{6+}$ mit drei Liganden L^1 , die um eine durch die beiden Europium(III)-Ionen definierte Helixachse gewunden sind, woraus eine angenähert D_3 -symmetrische Anordnung resultiert (Schema 1). Die Helicität jedes Strangs ist



Schema 1. Der tripelhelicale Komplex aus L^1 und Eu^{3+} -Ionen in schematischer Darstellung. Koordinierende N-Atome der Liganden sind als weiße Kugeln wiedergegeben.

definiert durch eine Gesamtlänge von ca. 14–15 Å (zwischen den endständigen Benzimidazol-Gruppen) für etwas mehr als eine Windung, was zu einer Ganghöhe von ca. 12 Å führt, ähnlich wie von Lehn et al. im Falle doppelhelicaler Cu^I -Komplexe^[2] gefunden. Abbildung 1 gibt eine Stereoansicht

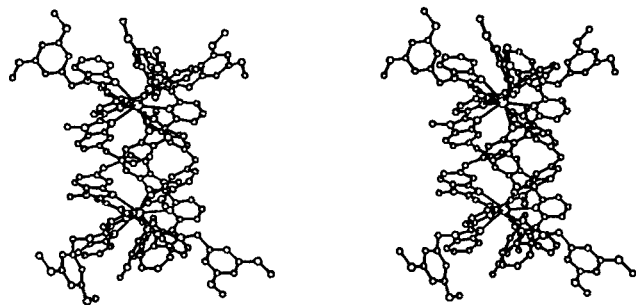


Abb. 1. Stereoansicht (ORTEP) des Kations $[Eu_2L_3]^{6+}$ senkrecht zur Helixachse.

(ORTEP^[10]) des Kations mit Blickrichtung senkrecht zur Helixachse wieder; in Abbildung 2 ist rechts eine Ansicht entlang der Eu-Eu-Achse, links eine Computerdarstellung^[11] der Struktur, bei der die verschiedenen Helixstränge in unterschiedlichen Farben wiedergegeben sind, gezeigt.

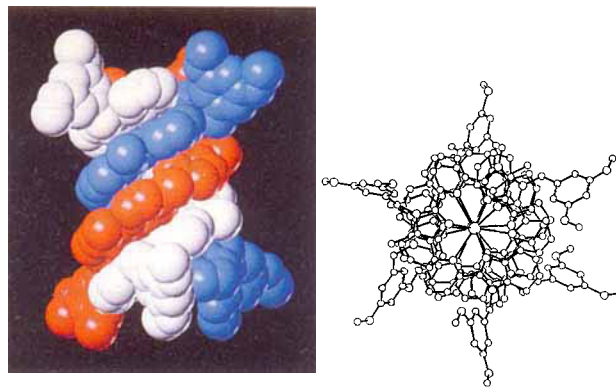


Abb. 2. Links: Computerdarstellung (MOLCAD [11]) der Nichtwasserstoffatome von $[Eu_2L_3]^{6+}$ als Kugeln mit van-der-Waals-Radien. Die drei Stränge des helicalen Komplexes sind in unterschiedlichen Farben wiedergegeben. Rechts: Blick entlang der Eu-Eu-Achse, der die angenäherte C_3 -Symmetrie zeigt.

Die Koordinationssphären beider Eu-Atome sind einander sehr ähnlich und können als leicht verzerrte, dreifach überdachte trigonale Prismen beschrieben werden, in denen sechs N-Atome der Benzimidazol(bzim)-Einheiten die Eckpunkte des Prismas besetzen und die drei N-Atome der Pyridin(py)-Einheiten die überdachenden Positionen einnehmen, was pro Prisma eine Zwischenebene ergibt, in der sich je ein Eu^{3+} -Ion befindet (maximale Abweichung aus der Ebene 0.019(6) Å). In Tabelle 1 sind die Strukturparameter zusammengefaßt, die sich aus der Mittelung der Abstände der Eu-Atome zu den N-Atomen in den Ecken des Prismas und in den überdachenden Einheiten ergeben. Die Eu-N-Ab-

Tabelle 1. Strukturparameter der Koordinationssphäre der Eu^{3+} -Ionen.

	Durchschnitt [a]	Minimum	Maximum
Eu-N(bzim)	2.59(6)	2.54	2.67
Eu-N(py)	2.60(6)	2.58	2.64
Ligandenbißwinkel	63(2)	61.5	65.1
py-Eu-py	120(3)	116	124.2

[a] Bindungslängen [Å] und Winkel [°] sind Durchschnittswerte der Abstände zu den Eckpunkten und den überdachenden Einheiten. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen wurden aus den Werten, die zur Mittelung verwendet wurden, erhalten; die experimentellen Standardabweichungen sind kleiner.

stände sind in allen Fällen sehr ähnlich und kommen den bekannten Werten in $[Eu(sexipy)(NO_3)_2](PF_6)$ ^[8] (2.57 Å) und $[Eu(terpy)_3](ClO_4)_3$ ^[6] (2.60 Å) recht nahe. Die „Bißwinkel“ N(bzim)-Eu-N(py) innerhalb einer dreizähligen Einheit sind typisch für die meridionale Koordination von Terpyridinen an Metall-Ionen^[12].

Die aromatischen Ringe der Liganden sind innerhalb der Fehlergrenzen planar, und die helicale Verdrehung von L^1 wird durch ein Verdrehen der interanularen C-C-Bindungen erreicht. In Tabelle 2 sind ausgewählte Winkel zwischen den Ebenen der aromatischen Ringe aufgeführt. Der Durchschnittswinkel zwischen benachbarten Ebenen der Pyridin- und Benzimidazol-Einheiten beträgt 23.3°, was dem Wert für $[Co_2L_3]^{4+}$ (22.7°)^[3] ähnelt. Die für die helixartige Verdrehung entscheidende Verdrehung ist die zwischen den beiden dreizähligen Einheiten eines jeden Liganden, wo der Durchschnittswinkel zwischen den über eine CH_2 -Brücke verknüpften Benzimidazol-Ringen 67.1° beträgt und damit beträchtlich kleiner als der 80°-Winkel ist, der in $[Co_2L_3]^{4+}$

Tabelle 2. Ausgewählte Winkel [°] zwischen den Ebenen der aromatischen Ringe [a].

Ring 1	Ring 2	Winkel	Ring 1	Ring 2	Winkel	Ring 1	Ring 2	Winkel
tbA1	pA1	31.3	tbB1	pB1	20.8	tbC1	pC1	26.7
pA1	bA1	21.1	pB1	bB1	25.9	pC1	bC1	14.4
bA1	bA2	63.2	bB1	bB2	64.8	bC1	bC2	73.3
bA2	pA2	29.5	bB2	pB2	28.4	bC2	pC2	18.0
pA2	tbA2	16.5	pB2	tbB2	22.2	pC2	tbC2	24.3
bA1	bC2	17.7	bB1	bA2	14.8	bC1	bB2	21.0

[a] Die Ringe werden mit Pyridin p, Benzimidazol b oder endständigem Benzimidazol tb bezeichnet, zu Ligandenstrang A, B oder C gehörig und an Eu1 oder Eu2 gebunden. tbC1 ist demnach der endständige Benzimidazolring von Strang C, der an Eu1 gebunden ist. Der Fehler der Winkelbestimmung liegt typischerweise bei 1°.

gefunden wird. Im Gegensatz zur Struktur von $[\text{Co}_2\text{L}_3]^{4+}$, in der keine signifikanten π -Stapelwechselwirkungen auftreten^[3], sind diese hier, wie in Abbildung 2 links gezeigt, zwischen den einzelnen Strängen zu erkennen. Dies wird gestützt durch die nahezu parallele Kopf-Schwanz-Anordnung der Ebenen der zentralen Benzimidazol-Einheiten, die zu unterschiedlichen Strängen gehören (Winkel 14.8–21°; Abstand zwischen gestapelten Ebenen 3.7–4.6 Å). Diese Wechselwirkungen sind jedoch recht schwach, und die Selbstorganisation des tripelhelicalen $[\text{Eu}_2\text{L}_3]^{6+}$ -Ions wird wohl eher von den Koordinationsmöglichkeiten des bis(dreizähligen) Liganden und der Bevorzugung des Lanthanoid-Ions für hohe Koordinationszahlen bestimmt als durch Wechselwirkungen zwischen den Liganden.

Wie ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, bleibt die hohe Symmetrie (D_3) von $[\text{Eu}_2\text{L}_3]^{6+}$ im Festkörper auch in Lösung (Acetonitril) erhalten. Die chirale Natur der tripelhelicalen Anordnung wird durch den intramolekularen diastereotopen Effekt der Methylenprotonen der 3,5-Dimethoxybenzyl-Einheiten^[7, 9] bestätigt. Die Titration der Liganden unter Beobachtung der Absorption bei zehn Wellenlängen mit $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ deutet darauf hin, daß $[\text{Eu}_2\text{L}_3]^{6+}$ der einzige Komplex ist, der in Acetonitril gebildet wird ($\lg(\beta) = 20.7(7)$), was eine kooperative, streng unter Selbstorganisation^[13] verlaufende Komplexbildung nahelegt, die zu einer tripelhelicalen Anordnung führt. Momentan untersuchen wir die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen und gehen auch der Frage nach, welchen Einfluß die Ionenradien auf Struktur und Stabilität dieser Systeme haben. Nach ersten Studien spiegelt das Lumineszenzverhalten dieser Verbindungen die hochsymmetrische Umgebung der Eu-Atome wider, und es scheint auch möglich zu sein, in dotierten Verbindungen zwischen den Lanthanoid-Ionen Energie zu übertragen.

Experimentelles

Herstellung von L^1 durch modifizierte Phillips-Kondensation [14] von 3,3'-Diamino-4,4'-bis(N-methylamino)diphenylmethan [7] mit 2-(2-Benzimidazol)-6-pyridincarbonsäure (durch Oxidation von 2-(2-Benzimidazol)-6-methylpyridin [15]), gefolgt von zweifacher Alkylierung mit 3,5-Dimethoxybenzylbromid [9]. Kristalle von $[\text{Eu}_2\text{L}_3](\text{ClO}_4)_6 \cdot 9\text{CH}_3\text{CN}$ wurden durch Gasphasendiffusion von Ether in eine konzentrierte Acetonitril-Lösung des Komplexes erhalten. Ein gelber Kristall ($0.26 \times 0.26 \times 0.26 \text{ mm}^3$) wurde in einem Kapillarröhrchen unter etwas Mutterlauge abgeschmolzen. $M_r = 4159$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 17.634(3)$, $b = 21.408(4)$, $c = 29.437(7) \text{ Å}$, $\alpha = 82.13(1)$, $\beta = 85.76(1)$, $\gamma = 89.79(1)^\circ$, basierend auf 28 Reflexen ($10^\circ < 2\theta < 20^\circ$), $V = 10978(4) \text{ Å}^3$, $Z = 2$. Datensammlung bei Raumtemperatur, Philips-PW-1100-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ Å}$), $6^\circ < 2\theta < 38^\circ$; 17 573 Reflexe. Strukturlösung mit Direkten Methoden [16], weitere Berechnungen mit XTAL [17]. Die sechs nichtkoordinierten ClO_4^- -Ionen und die sechs Phenylringe der 3,5-Dimethoxybenzyl-Substituenten wurden als starre Gruppen verfeinert; von den neun Acetonitril-Molekülen wurden drei mit drei Atomlagen, fünf mit zwei Atomlagen und eines mit nur einer Atomlage, die einem N-Atom zugeordnet wurde,

beobachtet. Blockmatrix-Verfeinerung mit vier Blöcken (Ligand A und Eu, Ligand B, Ligand C, ClO_4^- und Solvensmoleküle; maximale Zahl der Variablen = 1117). Eu- und N-Atome wurden anisotrop (32 Atome) und alle anderen Atome (239) isotrop verfeinert bis zu einem $R(R_w)$ -Wert von 0.127 für 8322 beobachtete Reflexe ($|F_o| < 4\sigma(F_o)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 15. Juli 1992 [Z 5467]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319.
- [2] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095–1097; W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843–1852; E. C. Constable, *Nature* **1990**, *346*, 314–315; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1675–1683; C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2920–2925.
- [3] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490–1492.
- [4] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192–194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 189–192; J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319–327; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 277–285.
- [5] G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, J.-C. G. Bünzli, E. Moret, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1697–1717.
- [6] D. A. Durham, G. H. Frost, F. A. Hart, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 833–838; G. H. Frost, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1421–1422.
- [7] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropiani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440–7451.
- [8] E. C. Constable, R. Chotalia, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 771–773.
- [9] S. Rüttimann, C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4230–4237.
- [10] K. K. Johnson, ORTEP II Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, **1976**.
- [11] J. Brickmann, *MOLCAD Molecular Modelling Package*, Technische Hochschule Darmstadt, **1990**.
- [12] E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 69–121.
- [13] J.-S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153–180.
- [14] A. W. Addison, P. I. Burke, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 803–805.
- [15] E. Barni, P. Savarino, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 937–940.
- [16] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, D. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 87*, Universities of York, Großbritannien und Louvain-La-Neuve, Belgien, **1987**.
- [17] *XTAL 3.0 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia and Maryland, **1989**.

Einstufige Synthese eines vierfach funktionalisierten Catenans**

Von Fritz Vögtle*, Stephan Meier und Ralf Hoss

Catenane und andere Molekültypen mit ähnlichem Aufbau sind durch die herausragenden Arbeiten von Sauvage et al.^[1] und Stoddart et al.^[2] zu „Highlights“ der supramolekularen Chemie geworden^[3]. Bei der Synthese korbformiger Wirtmoleküle^[4] sind wir nun unerwartet auf eine verblüffend einfache Catenansynthese gestoßen.

Zur Steigerung der Löslichkeit makropolycyclischer Lactame vom Typ **3** hatten wir 1991 das Cyclohexylen-substituierte Diamin **2**^[5] anstelle von Diphenylmethan-, *p*-Phenyl-

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. S. Meier, Dipl.-Chem. R. Hoss
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt-Nr. 145/38-1) gefördert. Wir danken Dr. K. Rissanen, Jyväskylä, für die Umkristallisation, für die vorläufigen Messungen sowie die Vermittlung eines Einkristalls an die Röntgenstrukturanalytische Abteilung der Universität Joensuu, Finnland.