

die Kohlenstoffatome der Kette, bei welchen sich ein stereoelektronischer Beitrag wegen des erhöhten Doppelbindungscharakters in einer Winkelauflösung des  $\text{sp}^3$ -Tetraederwinkels niederschlagen sollte, alternierende Bindungswinkel, wobei die O-C-O-Winkel jener Kohlenstoffatome, die zwischen zwei verkürzten Bindungen liegen, nahezu praktisch den Winkeln an den Sauerstoffatomen entsprechen (Durchschnittswert  $114.7^\circ$ ), während die anderen mit einem Durchschnittswert von  $111.3^\circ$  dem Wert eines  $\text{sp}^3$ -Bindungswinkels näherkommen.

Die Torsionswinkel (Tabelle 2) in der Kettenmitte zeigen die durch die stereoelektronischen Effekte bewirkte Abweichung

Tabelle 2. Berechnete Torsionswinkel in der Kette von **5** in Grad (jeweils zweite Molekülhälfte weggelassen).

Molekül A	Molekül B
C6-C1-C7-O1	152.9(0.3)
C1-C7-O1-C8	-70.2(0.3)
C7-O1-C8-O2	-68.4(0.3)
O1-C8-O2-C9	-66.5(0.3)
C8-O2-C9-O3	-65.7(0.3)
O2-C9-O3-C10	-65.2(0.3)
C9-O3-C10-O3'	-68.1(0.3)
O4-C17-C11-C16	100.4(0.4)
C18-O4-C17-C11	-165.9(0.3)
O5-C18-O4-C17	-67.1(0.4)
C19-O5-C18-O4	-68.5(0.3)
O6-C19-O5-C18	-64.9(0.3)
C20-O6-C19-O5	-62.1(0.4)
O6'-C20-O6-C19	-66.4(0.3)

von der ideal gestaffelten *gauche*-Anordnung, welche in Poly(oxymethylen) die leichte zusätzliche Verdrillung der Helix (Abb. 4) bewirkt.

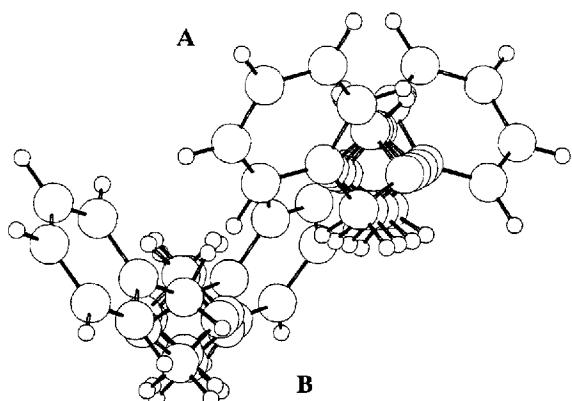


Abb. 4. Vergleich der beiden Sekundärhelices von Molekül A und B. Die einheitlicheren Torsionswinkel in Molekül A haben die Ausbildung einer gleichmäßigeren Sekundärhelix zur Folge.

Auch für diesen im Zusammenhang mit dem *exo*-anomeren Effekt als  $\Phi$  bezeichneten Torsionswinkel lässt sich mit  $66.3^\circ$  ein Richtwert definieren (vgl. dazu den aus der Röntgenstrukturanalyse eines Glycolnitrilacetals<sup>[6]</sup> ermittelten Torsionswinkel von  $72.6^\circ$ ).

Die Struktur von Oligo- und Poly(oxymethylen)-Helices sowie die asymmetrische Induktion bei deren Bildung werden von uns momentan untersucht.

Eingegangen am 6. Dezember 1993 [Z 6540]

- [1] a) A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin, 1983; b) P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry (Org. Chem. Ser. Vol. 1)*, Pergamon, Oxford, 1983.
- [2] T.-C. Wu, P. G. Goekjian, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 4819–4823.
- [3] a) J. Hengstenberg, *Ann. Phys. (Leipzig)* 1927, 84, 245–278; b) E. Sauter, *Z. Phys. Chem. Abt. B* 1932, 18, 417–435; c) M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* 1945,

- 13, 37–42; d) C. F. Hammer, T. A. Koch, J. F. Whitney, *J. Appl. Polym. Sci.* 1959, 1, 169–178; e) G. Carazzolo, *Gazz. Chim. Ital.* 1962, 92, 1345–1361; f) G. Carazzolo, G. Putti, *Chim. Ind. (Milan)* 1963, 45, 771–776; g) G. Carazzolo, M. Mammi, *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* 1963, 1, 965–983; h) T. Uchida, H. Tadokoro, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1967, 5, 63–81.

- [4] C. R. Noe, M. Knollmüller, P. Ettmayer, *Angew. Chem.* 1988, 100, 1431–1433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 1379–1381.

- [5] R. H. Boyd, *J. Polym. Sci.* 1961, 50, 133–141.
- [6] C. R. Noe, M. Knollmüller, G. Göstl, B. Oberhauser, H. Völlenkle, *Angew. Chem.* 1987, 99, 467–469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 442–444.

- [7] Arbeitsvorschrift: 12 g (0.40 mol) Paraformaldehyd wurden in 60 mL Benzol suspendiert, 4.32 g (0.04 mol) Benzylalkohol sowie 0.5 mL Schwefelsäure zugesetzt und 2 h auf Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlen mit 2 g festem Natriumhydrogencarbonat versetzt, 30 min gerührt, filtriert, der Filterkuchen mit Ether nachgewaschen und das Filtrat eingedampft. Das verbleibende Oligomerengemisch (5.8 g) wurde mittels Säulenchromatographie (600 g Kieselgel feinst; Eluent: Petrolether/Ether, 15:1) aufgetrennt, wobei 1.60 g **1**, 0.90 g **2**, 0.60 g **3**, 0.20 g **4**, sowie 0.10 g **5** erhalten wurden. Zu den analytischen Details siehe C. Miculka, Dissertation, Technische Universität Wien, 1993.

- [8] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Raumtemperatur,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung  $a = 4076(1)$ ,  $b = 545.4(2)$ ,  $c = 841.6(3)$  pm,  $\beta = 97.86(3)^\circ$ ,  $V = 1853(2) \times 10^6$  pm $^3$ ; Raumgruppe  $C2$ ,  $Z = 4$ ;  $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 7.3$  cm $^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$ ; 2594 Reflexe, davon 1496 unabhängig mit  $I > 0$ ; 227 Parameter (C, O anisotrop verfeinert; Lage der H-Atome berechnet);  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.030$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57971 angefordert werden.

## Keronopsine A und B, Abwehrstoffe des marinen Ciliaten *Pseudokeronopsis rubra* (Protozoa) – Nachweis durch Ex-vivo-HPLC\*\*

Gerhard Höfle\*, Silke Pohlan, Gotram Uhlig, Karin Kabbe und Dorothee Schumacher

Der in den flachen Bereichen der Weltmeere lebende Ciliat (Wimpertierchen) *Pseudokeronopsis rubra* fällt durch seine tiefrote Farbe sowie die abschreckende Wirkung auf Freibeinde und Nahrungskonkurrenten auf<sup>[1, 2a]</sup>. Die orangefarbenen wäßrigen Extrakte aus diesen Organismen sind nicht nur antibiotisch, sondern auch auf andere, sehr unterschiedliche Weise biologisch wirksam<sup>[2b, c]</sup>: So werden durch die Extrakte andere Ciliaten und Flagellaten gelähmt oder gar getötet<sup>[2d]</sup>, die Furchungsteilungen der Eier des Seeigels werden gehemmt und die larvale Morphogenese empfindlich gestört<sup>[2e]</sup>. Bei *Euplotes* (Ciliat) konnte eine Hemmung des einwärts gerichteten Calciumtransports durch die Zellmembran nachgewiesen werden<sup>[3]</sup>. Bemerkenswert ist auch, daß eine Albino-Mutante von *P. rubra* das gelbe Pigment aus den Extrakten aufnimmt und sich dann wieder arttypisch negativ phototaktisch verhält<sup>[2a]</sup>. Versuche, die für diese Effekte verantwortlichen Toxine, die vermutlich auch als Photorezeptoren dienen, in reiner Form zu isolieren, waren bisher nicht erfolgreich.

Wir fanden durch HPLC-Analyse, daß wäßrige und wäßrig-methanolische Extrakte je nach Vorgeschichte eine sehr unterschiedliche Zusammensetzung und Stabilität aufweisen. Meist

[\*] Prof. Dr. G. Höfle, S. Pohlan  
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH  
Mascheroder Weg 1, D-38124 Braunschweig  
Telefax: Int. + 531/6181-515

Dr. G. Uhlig, K. Kabbe, D. Schumacher  
Biologische Anstalt Helgoland, Meeresstation

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. H.-M. Schiebel (Braunschweig) und Herrn Dr. K. D. Klöppel für die Aufnahme und die Diskussion der Massenspektren sowie Herrn Dr. V. Wray für die Messung der NMR-Spektren.

liegen vier Hauptkomponenten in etwa gleich großen Mengen vor, die wir mit Keronopsin A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> ( $\lambda_{\max} = 440$  nm), B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> ( $\lambda_{\max} = 420$  nm) (Abb. 1) bezeichnen. Während methanolische Extrakte lyophilisierter Zellen stabil sind, nimmt in wäßrigen Extrakten frischer Zellen der Gehalt von A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> zugunsten des von B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> rasch ab ( $t/2$  ca. 10–20 min). Eine Pseudokeronopsin A genannte Nebenkomponente mit einem deutlich kurzwelligeren absorbierenden Chromophor war dagegen stabil<sup>[4]</sup>.

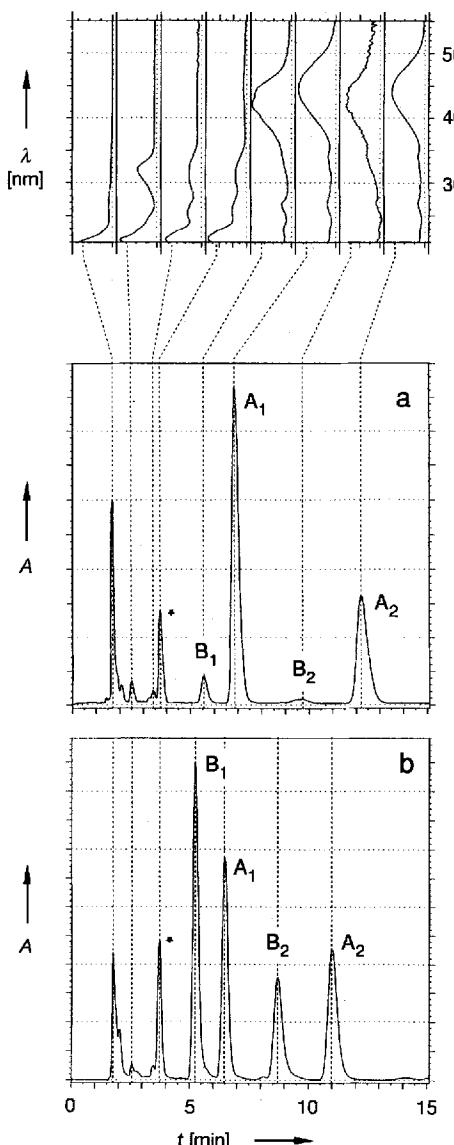
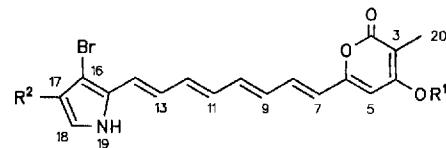


Abb. 1. Analytische HPLC von *Pseudokeronopsis-rubra*-Inhaltsstoffen mit den Keronopsinen A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> sowie Pseudokeronopsin A (\*): a) 300 lebende Organismen in 20 µL Wasser, b) Methanolextrakt aus lyophilisierten Zellen (Nucleosil RP-18, 7 µm, 4 × 25 cm, Methanol/0.05 M Ammoniumacetatpuffer = 68/32, pH = 8.2, 1.2 mL min<sup>-1</sup>, Diodenarraydetektion bei 210–550 nm).

Um die in lebenden Organismen vorliegende Zusammensetzung möglichst unverändert zu erfassen, haben wir eine bestimmte Anzahl Organismen aus einer Kultur direkt auf die HPLC-Säule gebracht („Ex-vivo-HPLC“). Dabei zerfallen die sehr fragilen Zellen beim Kontakt mit dem Laufmittel, die Inhaltsstoffe werden augenblicklich freigesetzt und getrennt. Bereits mit zehn Organismen (entsprechend ca. 1 µg Frischgewicht) wird ein brauchbares Chromatogramm erhalten; mit

100–300 Organismen können selbst Spurenkomponenten erfaßt werden, ohne daß die Peakbreiten und Retentionszeiten nennenswert beeinflußt werden. Die lebenden Zellen enthalten neben Pseudokeronopsin A nahezu ausschließlich die Keronopsine A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> (Abb. 1a). Die geringen (und wechselnden) Mengen an B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> stammen offenbar von mechanisch beschädigten Zellen.

Zur Isolierung wurden methanolische Zellextrakte zunächst an Sephadex mit Methanol grob fraktioniert und dann an RP-18-Kieselgel mit dem bei der analytischen HPLC verwendeten Laufmittel chromatographiert. Nach der Gefriertrocknung der wäßrig-methanolischen Fraktionen wurden die Keronopsine A<sub>1</sub> (1a) und B<sub>1</sub> (1c) als ziegelrote sowie A<sub>2</sub> (1b) und B<sub>2</sub> (1d)



Keronopsin A<sub>1</sub> (1a), R<sup>1</sup> = SO<sub>3</sub>Na, R<sup>2</sup> = H  
Keronopsin A<sub>2</sub> (1b), R<sup>1</sup> = SO<sub>3</sub>Na, R<sup>2</sup> = Br  
Keronopsin B<sub>1</sub> (1c), R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = H  
Keronopsin B<sub>2</sub> (1d), R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Br

als braunrote amorphe Pulver erhalten (Tabelle 1). Wie beim Rohextrakt waren auch hier die Komponenten A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> instabil. Durch Spuren von Säure werden sie in B<sub>1</sub> bzw. B<sub>2</sub> umgewandelt; darüber hinaus kann A<sub>1</sub> im trockenen Zustand spontan zu einem schwarzen Feststoff polymerisieren. Beide Reaktionen werden durch den Zusatz einer geringen Menge Natriumhydrogencarbonat vor der Aufarbeitung sicher unterbunden.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von 1a–1d.

**1a:**  $R_f = 0.57$  (Kieselgel, Ethylacetat/Methanol/Wasser = 16/3/2); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1685 (st), 1630 (st), 1575 (sst), 1534 (sst), 1278 (st), 1259 (st) cm<sup>-1</sup>; UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  = 221, 267, 325, 339, 439 nm; Negativ-Ionen-FAB-MS (Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol (3-NBA)):  $m/z$  (%): 454 (32), 452 (29) [ $M - Na^+$ ], 199 (95), 168 (100).

**1b:**  $R_f = 0.57$  (Kieselgel, Ethylacetat/Methanol/Wasser = 16/3/2); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1684 (st), 1635 (st), 1575 (sst), 1538 (sst), 1276 (st), 1261 (st) cm<sup>-1</sup>; UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  = 222, 269, 326, 434 nm; Negativ-Ionen-FAB-MS (Matrix: 3-NBA):  $m/z$  (%): 534 (9), 532 (17), 530 (9) [ $M - Na^+$ ], 223 (100).

**1c:** schwärzliche Kristalle, Schmp. 135–139 °C (Aceton);  $R_f = 0.60$  (Kieselgel, Dichlormethan/Aceton/Methanol = 15/4/1); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1670 (st), 1648 (st), 1575 (m), 1544 (sst) cm<sup>-1</sup>; UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 229 (4.16), 266 (4.27), 321 sh (4.03), 340 sh (4.16), 399 sh (4.71), 421 (4.84), 441 sh (4.80) nm; Negativ-Ionen-DCI-MS (NH<sub>3</sub>):  $m/z$  (%): 375 (100), 373 (99) [ $M^-$ ], 295 (12), 293 (6), 81 (36), 79 (32); EI-MS (70 eV)  $m/z$  (%): 375 (22), 373 (22) [ $M^+$ ], 82 (99), 80 (100); <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 1.84 (s, 2H-H), 6.04 (s, 5-H), 6.09 (dd, 17-H), 6.12 (d, 7-H), 6.33 (dd, 11-H), 6.36 (dd, 9-H), 6.42 (d, 14-H), 6.49 (dd, 12-H), 6.55 (dd, 10-H), 6.73 (dd, 13-H), 6.78 (dd, 18-H), 6.94 (dd, 8-H), 11.20 (sbr, OH), 11.37 (s, NH); J-Werte [Hz]:  $J(7.8) = 15.0$ ,  $J(8.9) = 11.5$ ,  $J(9.10) = 14.6$ ,  $J(10.11) = 11.5$ ,  $J(11.12) = 14.5$ ,  $J(12.13) = 11.0$ ,  $J(13.14) = 15.5$ ,  $J(17.18) = 2.5$ ,  $J(17.19) = 2.5$ ,  $J(18.19) = 2.5$ ; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 8.7 (C-20), 98.2 (C-3), 98.3 (C-16), 102.1 (C-5), 111.4 (C-17), 120.7 (C-18), 121.3 (C-14), 122.1 (C-7), 124.9 (C-13), 127.7 (C-15), 130.6 (C-9), 131.0 (C-11), 133.3 (C-8), 135.9 (C-12), 137.3 (C-10), 155.4 (C-6), 164.6 (C-2), 166.5 (C-4).

**1d:**  $R_f = 0.62$  (Kieselgel, Dichlormethan/Aceton/Methanol = 15/4/1); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1650 (sst), 1575 (sh), 1544 (sst) cm<sup>-1</sup>; UV/VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 229 (4.20), 397 sh (4.70), 419 (4.84), 4.39 sh (4.79) nm; FD-MS:  $m/z$  (%): 456 (54), 454 (100), 452 [ $M + H^+$ ].

Nach den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren handelt es sich bei den Keronopsinen um nahe verwandte hochungesättigte Verbindungen mit einem 1,8-disubstituierten Octatetraenbaustein. Nach

dem Isotopenmuster des  $M^+$ -Signals ( $m/z$ : 375/373) im EI-Massenspektrum enthält Keronospin B<sub>1</sub> (**1c**) ein Bromatom, und mit der Elementaranalyse ergibt sich die Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>BrNO<sub>3</sub>. Durch Analyse der 1D- und 2D-NMR-Spektren wurden ein Singulett bei  $\delta$  = 1.84 einer Methylgruppe und zwei Signale bei  $\delta$  = 11.20 und 11.37 austauschbaren Protonen sowie weitere Signale sechs quartären und elf Methin-C-Atomen im sp<sup>2</sup>-Bereich zugeordnet. Nach Verschiebungen und Kopplungen sind 17-H, 18-H und 19-H die Protonen eines Pyrrolrings, der in Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen im <sup>13</sup>C-Spektrum und dem COLOC-Spektrum (COLOC = Correlation via Long range Couplings) in 2- und 3-Stellung den Octatetraenyl- bzw. den Bromsubstituenten trägt. Dieses Substitutionsmuster folgt auch aus den starken NOEs (NOE = Nuclear Overhauser Enhancement Effekt) zwischen 19-H und 13-H/18-H sowie zwischen 17-H und 18-H. Das verbleibende Fragment C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> ist ein 4-Hydroxy-2-pyron, das über C-6 mit dem Octatetraenylrest verknüpft ist und in 3-Stellung eine Methylgruppe trägt. Das COLOC-Spektrum und ein starker NOE zwischen 5-H und 7-H bestätigen dies. Demnach hat Keronopsin B<sub>1</sub> die Struktur **1c** und liegt in der gezeigten Vorzugskonformation vor.

Keronopsin B<sub>2</sub> (**1d**) enthält nach dem Isotopenmuster des  $M^+$ -Signals im FD-Massenspektrum ( $m/z$ : 456/454/452) ein zweites Bromatom. Dieses ist an C-17 gebunden, da bis auf das Fehlen von 17-H die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der beiden Verbindungen nahezu identisch sind. Ähnliches gilt für die Keronopsine A<sub>1</sub> (**1a**) und A<sub>2</sub> (**1b**) die ebenfalls ein bzw. zwei Bromsubstituenten an C-16 und C-17 des Pyrrolringes tragen. A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> unterscheiden sich von B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> jeweils nur im Pyronring: Es fehlt das Signal der 4-Hydroxygruppe, das Signal des 5-H ist um 0.6 ppm und das des C-3 um 5 ppm tieffeld-, die Signale für C-2 und C-4 sind um 4–6 ppm hochfeldverschoben, was auf einen 4-Acyloxy-substituenten schließen lässt. Nach Elementaranalyse und Negativ-Ionen-FAB-MS handelt es sich bei den Keronopsinen A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> um die Natriumsalze der Sulfate **1a** und **1b**, womit ihre gute Wasserlöslichkeit und die saure Hydrolyse zu **1c** bzw. **1d**, die durch das dabei freigesetzte Natriumhydrogensulfat zusätzlich beschleunigt wird, erklärt werden kann. In organischen Lösungsmitteln und beim Gefriertrocknen induzieren geringe Mengen an Natriumhydrogensulfat auch die Polymerisation, von der besonders **1a** und **1c** mit freier  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position im Pyrrolrest betroffen sind.

Anders als bei den Reinsubstanzen lässt sich die Hydrolyse von **1a** und **1b** im Rohextrakt nicht durch den Zusatz von Natriumhydrogencarbonat, sondern durch eine hohe Konzentration an Methanol oder durch kurzes Aufkochen verhindern. Der Organismus besitzt offenbar eine thermolabile Sulfatase, die erst beim Zerstören der Zellen mit den Keronopsinen A in Kontakt kommt und sie in die toxischeren<sup>[5]</sup> Verbindungen B spaltet. Möglicherweise läuft diese Reaktion auch nach Aufnahme in die zelluläre Nahrungsvakuole oder im Magen der Freifreunde ab, lähmt oder tötet sie und reduziert so die Zahl der Opfer zugunsten der gesamten Population.

Eingegangen am 8. Februar 1994 [Z 6679]

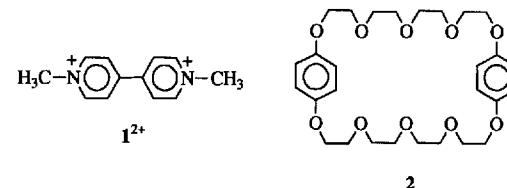
- [1] E. Wirnsberger, H. F. Larsen, G. Uhlig, *Eur. J. Protistol.* **1987**, *23*, 76–88.
- [2] a) G. Uhlig, D. Schumacher, K. Kabbe, *Biologische Anstalt Helgoland, Jahresbericht*, **1991**, 72–75; b) G. Uhlig, *ibid.* **1987**, 45–48; c) G. Uhlig, D. Schumacher, *ibid.* **1989**, 51–52; d) G. Uhlig, S. Moschny, *ibid.* **1988**, 56–57; e) G. Uhlig, K. Kabbe, D. Schumacher, *ibid.* **1990**, 47–49.
- [3] W. Lueken, G. Uhlig, T. Krüppel, *J. Protozool.* **1989**, *36* (4), 350–353.
- [4] G. Höfle, H. Lautenbach, G. Uhlig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] G. Uhlig, F. Sasse, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Neuartige makrocyclische Flüssigkristalle\*\*

Peter R. Ashton, Detlev Joachimi, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart\*, Carsten Tschierske, Andrew J. P. White, David J. Williams und Kerstin Zab

Seit Pedersens Entdeckung der Kronenether im Jahre 1967<sup>[1]</sup> hat die erstaunliche Fähigkeit dieser Verbindungen zur Komplexierung einer Vielfalt von Spezies, z.B. der Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen, Ammonium- und Alkylammonium-Ionen, die Entwicklung der supramolekularen Chemie nachhaltig beeinflusst<sup>[2]</sup>. Es ist daher kaum überraschend, daß die Kronenether und ihre Aza-Analoga auch als Synthesebausteine in der Flüssigkristallchemie Anwendung gefunden haben<sup>[3]</sup>.

Vor einigen Jahren konnten wir zeigen<sup>[4a]</sup>, daß  $\pi$ -elektronenarme aromatische Dikationen wie Paraquat **1<sup>2+</sup>** in Form ihrer Bis(hexafluorophosphat)salze durch Kronenether, die elektronenreiche Arene enthalten, komplexiert werden können. Als einer der wirksamsten molekularen Rezeptoren für Bipyridinium-Dikationen erwies sich der makrocyclische Polyether **2**. Diese „Addukte“ – zusammengehalten durch aromatische  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen – wurden<sup>[4b]</sup> später die Grundlage für die templatgesteuerte Synthese<sup>[5]</sup> zahlreicher Catenane und Rotaxane.



Im Rahmen dieser Arbeiten haben wir auch untersucht, ob der Ersatz der Phenyleneinheiten in **2** durch 4,4'-Biphenyldiyleinheiten zu einem festeren Komplex aus Rezeptor und Substrat führen könnte. 1,4,7,10,13,26,29,32,35,38-Decaoxa[13.0.13.0]-paracyclophan **3**<sup>[6]</sup> wurde in drei Stufen ausgehend von 4'-(2-Tetrahydropyranloxy)-4-dihydroxybiphenyl **4** synthetisiert (Schema 1)<sup>[7]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** ergab (Abb. 1)<sup>[8]</sup>, daß der Makrocyclus – im Gegensatz zu **2** – keine Hohlräume aufweist (d. h. „selbstfüllend“ ist), wobei die beiden Biphenyldiyleinheiten (Verdrillungswinkel 11°) parallel und gestaffelt zueinander um ein kristallographisches Symmetriezentrum angeordnet sind. Die Benzolringe überlappen teilweise mit einem Abstand zwischen den Ebenen der Ringe A und A' von 3.41 Å und einem Abstand von 4.78 Å zwischen ihren Zentren. Diese Anordnung entspricht weitgehend der konventioneller  $\pi$ -Stapelsysteme<sup>[9]</sup>. Die Moleküle sind so gepackt, daß eine zick-

[\*] Prof. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, Dr. D. Joachimi, Dr. N. Spencer  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 21/414-3531

Dr. C. Tschierske, K. Zab  
Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

Dr. A. J. P. White, Dr. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College, London

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) und den Science and Engineering Research Council (SERC) gefördert.