

Wir haben somit eine einfache und hocheffiziente Methode für die Kupplung von Enoltriflaten und α -stannylsubstituierten Enolethern entwickelt, um komplexe Bisglycale, eine Klasse wertvoller Synthesewissenprodukte^[7], zu erhalten. Darüber hinaus haben wir die Eignung dieser Methode für den Aufbau cyclischer Polyether durch die Synthese mehrerer komplexer Polyethergerüste, darunter eines Fragments ähnlich dem NO-PQ-System von Maitotoxin, demonstriert^[8, 9].

Ein eingegangen am 18. Dezember 1995 [Z 8661]

Stichworte: Maitotoxin · Naturstoffe · Polyether · Stille-Kupplung

- [1] a) M. J. Garson, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1699; b) T. Yasumoto, M. Murata, *ibid.* **1993**, *93*, 1897; c) D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.* **1984**, *1*, 251.
- [2] a) C. J. Moody, M. J. Davies, *Stud. Nat. Prod. Chem.* **1992**, *10*, 201; b) K. C. Nicolaou, C. V. C. Prasad, P. K. Somers, C.-K. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5330, 5335; c) K. C. Nicolaou, C. V. C. Prasad, C.-K. Hwang, M. E. Dugan, C. A. Veale, *ibid.* **1989**, *111*, 5321; d) K. C. Nicolaou, P. K. McGarry, P. K. Somers, B. H. Kim, W. W. Ogilvie, G. Yiannikouros, C. V. C. Prasad, C. A. Veale, R. R. Hark, *ibid.* **1990**, *112*, 6263; e) K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, B. E. Marron, S. A. DeFrees, E. A. Couladouros, Y. Abe, P. J. Carroll, J. P. Snyder, *ibid.* **1990**, *112*, 3040.
- [3] a) M. Satake, S. Ishida, T. Yasumoto, M. Murata, H. Utsumi, T. Hinomoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7019; b) M. Murata, H. Naoki, S. Matsunaga, M. Satake, T. Yasumoto, *ibid.* **1994**, *116*, 7098; c) zur Synthese der L-M- und N-O-Fragmente von Maitotoxin siehe M. Sasaki, T. Nonomura, M. Murata, K. Tachibana, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5023.
- [4] a) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508; b) T. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803; c) für einen umfassenden Überblick über die Synthese von C-Glycosiden, einschließlich solcher unter Pd-Katalyse, siehe M. H. D. Postema, *C-Glycoside Synthesis*, CRC, Boca Raton, FL, **1995**.
- [5] G.-J. Boons, D. A. Entwistle, S. V. Ley, M. Woods, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5649; für eine Diskussion des Mechanismus der Homodimerbildung siehe R. W. Friesen, R. W. Loo, C. F. Sturino, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1262.
- [6] Wichtige Arbeiten zur kupferunterstützten Stille-Kupplung: a) V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wang, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5905; b) J. R. Falck, R. K. Bhatt, Y. Jianhua, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5973, zit. Lit.; c) zur intramolekularen Kupplung von Trialkylvinylstannanen mit Vinylhalogeniden in Gegenwart stöchiometrischer Mengen CuCl siehe E. Piers, T. Wong, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3609.
- [7] a) S. J. Danishefsky, K. F. McClure, J. T. Randolph, R. B. Ruggeri, *Science* **1993**, *260*, 1307; b) D. M. Gordon, S. J. Danishefsky, *Carbohydr. Res.* **1990**, *206*, 361.
- [8] Für einen titanvermittelten Zugang zu cyclischen Polyethern siehe K. C. Nicolaou, M. H. D. Postema, C. F. Claiborne, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1565.
- [9] Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende spektroskopische Daten und richtige hochauflöste Massenspektren. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf chromatographisch und spektroskopisch einheitliches Material.

Direkte Beobachtung von aus Enantiomeren aufgebauten enantiomorphen Monoschicht-Kristallen mit der Rastertunnelmikroskopie**

Forrest Stevens, Daniel J. Dyer und David M. Walba*

Die fundamentale, von Pasteur mit dem optischen Mikroskop gemachte Beobachtung, daß die Kristalle von Salzen einer „racemischen Säure“ in zwei enantiomorphen Formen auftreten^[1], war nicht nur ein Beweis für die Existenz von enantiomeren Verbindungen, sondern stimulierte auch die Entwicklung

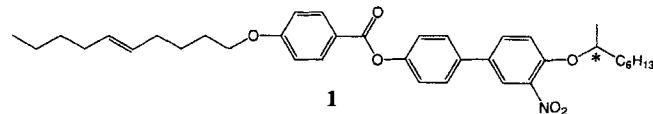
[*] D. M. Walba, Prof. F. Stevens, D. J. Dyer
Department of Chemistry and Biochemistry
and
Optoelectronic Computing Systems Center
Campus Box 215, University of Colorado, Boulder, CO 80309-0215 (USA)
Telefax: Int. +1/303 492 5894
E-mail: walba@colorado.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-9202312 und DMR-9224168) gefördert.

der modernen Strukturtheorie. Die direkte (nicht mit Beugungstechniken durchgeführte) Beobachtung der supramolekularen Chiralität und ihre Beziehung zur molekularen Struktur fasziniert seither die Chemiker. Angefangen mit den ersten Untersuchungen der Morphologie chiraler Kristalle mit der optischen Mikroskopie hat sich der Größenmaßstab bei der Beobachtung chiraler supramolekularer Aggregate den Abmessungen der Moleküle selbst angenähert. McConnell und Weis beobachteten als erste die Bildung chiraler kristalliner Monoschicht-Domänen in Langmuir-Filmen enantiomerenreiner Lipide mit Hilfe der optischen Epifluoreszenz-Mikroskopie^[2]. Kürzlich wurden chirale Monoschichten bei molekularer Auflösung mit raster-sondenmikroskopischen Techniken untersucht. So konnte ein Symmetrieverbruch, der zu Chiralität führt, bei achiralen^[3] und racemischen^[4] Verbindungen in Langmuir-Filmen mit der Kraftmikroskopie (AFM) nachgewiesen werden. Enantiomorphe Monoschicht-Domänen achiraler Moleküle von Flüssigkristallen (LC) auf Graphit wurden mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) beobachtet^[5]. In einer ähnlichen Studie wurden Aminosäuren durch spontane zweidimensionale Kristallisation an der Luft-Wasser-Grenzfläche in die Enantiomere getrennt^[6].

Hier berichten wir über Beobachtungen, die wir mit einem im Bereich der molekularen Auflösung arbeitenden STM gemacht haben. Wir erhielten enantiomorphe Bilder von kristallinen Monoschichten, die aus reinen Enantiomeren hergestellt wurden. Eine racemische Mischung der gleichen Moleküle aber ergab Bilder koexistierender enantiomorpher Domänen, die von jenen, die die enantiomerenreinen Materialien lieferten, unterscheidbar waren. Dies ist ein starkes Argument für einen Symmetrieverbruch, der zu Chiralität führt und der ein zweidimensionales Konglomerat ergibt. Diese Befunde deuten darauf hin, daß hier ein vollständiges zweidimensionales Analogon zu Pasteurs berühmtem System vorliegt.

Die Experimente wurden an Enantiomeren-angereicherten und racemischen Biphenylbenzoaten **1** durchgeführt. Diese



haben ein tetraedrisches Chiralitätszentrum (angezeigt durch ein Sternchen). Die beiden Enantiomere wurden mit $\approx 99\% ee$ hergestellt; das Racemat wurde gemäß Lit.^[7] erhalten. Alle drei Verbindungen waren flüssigkristallin und lagen bei Raumtemperatur in der smektischen A-Phase vor.

Die STM-Proben wurden durch Auftragen einer kleinen Menge (< 1 mg) des Flüssigkristalls auf frisch gespalte Oberflächen von hochorientiertem pyrolytischem Graphit präpariert. Die Sondenspitzen wurden aus mechanisch zurechtgeschnittenem Platin/Iridium-(80:20)-Draht von 0.025 cm Dicke hergestellt. Die Bilder wurden an Luft bei Raumtemperatur mit einem kommerziell erhältlichen STM (Nanoscope II, Digital Instruments) bei einem positiven Potential an der Sondenspitze aufgenommen.

Die an Monoschichten der beiden Enantiomere erhaltenen Bilder unterschieden sich etwas in ihrem Aussehen, was wahrscheinlich auf Unterschiede an der Sondenspitze zurückzuführen ist. Nach Anwendung der Autokorrelationsanalyse (siehe unten)^[8] jedoch stimmten die gemessenen Parameter der Elementarzelle bei allen Bildern im Rahmen des experimentellen Fehlers überein. Dies zeigt, daß enantiomerenreines **1** offensichtlich nur eine Monolagenstruktur hat, auch wenn bei ähnlichen Molekülen Polymorphismus beobachtet wurde^[9].

Wenn die Bilder eine ausreichend gute Qualität besaßen, um die Moleküle abzubilden, wurden stets ähnliche Strukturen beobachtet, wie dies für Proben von *(S)*-1 in Abbildung 1 A und für *(R)*-1 in Abbildung 1 B gezeigt ist. Die Elementarzellenabmessungen stimmen innerhalb des experimentellen Fehlers überein. Die genaue Untersuchung der Bilder zeigt weiterhin,

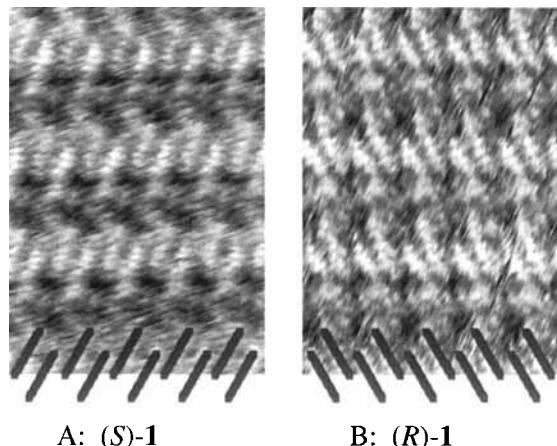


Abb. 1. Enantiomorphe Bilder von *(S)*-1 (A) und *(R)*-1 (B). Die Abmessungen der Abbildungen entsprechen $8 \text{ nm} \times 11.5 \text{ nm}$; in diesem Maßstab sind die grauen Balken, die den hellen Bereichen in den Bildern entsprechen, 16 \AA lang. Bei den Bildern handelt es sich um Rohdaten, die aus den ursprünglich $15 \times 15 \text{ nm}$ großen Bildern (400×400 Datenpunkte) herausgeschnitten und gedreht wurden, um den Vergleich zu vereinfachen. Meßparameter: A: $400 \text{ mV}, 1 \text{ nA}$; B: $300 \text{ mV}, 1 \text{ nA}$.

daß sie eindeutig enantiomorph sind. Bilder der Monolagenkristalle aus jeweils einem der beiden Enantiomere weisen wohldefinierte Reihen von schräggestellten, stäbchenförmigen hellen Regionen (also Bereichen mit verstärktem Tunnelstrom) auf; die hellen Stäbchen sind bei den beiden Enantiomeren in entgegengesetzte Richtungen verkippt.

Der Mechanismus für die Abbildung organischer Monoschichten, die leitende Oberflächen belegen, ist nicht genau bekannt. Aromatische Molekülbereiche werden hell und aliphatische Bereiche dunkler abgebildet^[10, 11]. Diese Feststellung gilt unabhängig davon, ob die Spitze ein negatives oder ein positives Potential hat. Im vorliegenden Fall weisen die hellen Bereiche eine Länge von etwa 16 \AA auf, was mit der Größe und der Gestalt der aromatischen Einheiten des Biphenylbenzoats übereinstimmt. In den aus *(S)*-Flüssigkristallen bestehenden Monoschichten sind diese Einheiten um etwa 30° im Uhrzeigersinn gegenüber der Senkrechten der Molekülreihe verkippt (Abb. 1 A), während sie in den *(R)*-Flüssigkristallen um denselben Wert entgegen dem Uhrzeigersinn schräggestellt sind (Abb. 1 B). In der folgenden Diskussion werden die Bilder vom Typ der Abbildung 1 A, die an *(S)*-1 erhalten wurden, mit (+) für „im Uhrzeigersinn“ bezeichnet; jene Bilder, die an *(R)*-1 erhalten wurden, werden mit (–) für „entgegen dem Uhrzeigersinn“ gekennzeichnet.

In all jenen Fällen, bei denen die Chiralität der Monoschicht festgestellt werden konnte, hing die Händigkeit der Bilder mit der Konfiguration der Moleküle zusammen. Von neun Versuchen, *(S)*-1 abzubilden, zeigten sechs Monoschicht-Kristalle, deren Abbildungen eindeutig als (+)-chiral eingeordnet werden konnten, während in sechs getrennten Meßkampagnen an *(R)*-1 (–)-Bilder erkannt wurden. Bei diesen Meßkampagnen wurden jeweils Hunderte von Bildern erhalten. Niemals wurde (+)-Chiralität an *(R)*-1 oder (–)-Chiralität an *(S)*-1 beobachtet. Mit größter Wahrscheinlichkeit wird also die molekulare Chiralität

auf die chirale supramolekulare Packung übertragen, was dann wiederum zu den mit der STM beobachteten chiralen Bildern führt.

Da dreidimensionale organische Kristalle ja eine gewisse Tendenz zeigen, eher als racemische Kristalle als in Form von Konglomeraten der enantiomerenreinen Kristalle anzufallen, könnte man erwarten, daß die Bildung von Monoschicht-Kristallen aus racemischem **1** zu racemischen Monoschichten führt. Bei insgesamt acht Untersuchungsgängen an racemischem **1** aber fanden wir sechsmal (+)-Bilder und siebenmal (–)-Bilder; in vier speziellen Fällen wurden Domänenwände zwischen Bereichen mit entgegengesetzter Chiralität beobachtet, wie Abbildung 2 zeigt. Auch wenn Eckhardt et al.^[4] mit AFM bereits enantiomorphe Domänen von racemischem Material beobachten konnten, so waren sie doch nicht wie wir in der Lage, die vom Racemat gebildeten Strukturen mit jenen der reinen Enantiomere zu vergleichen, da sie keinen Zugang zum entsprechenden enantiomerenreinen Material hatten.

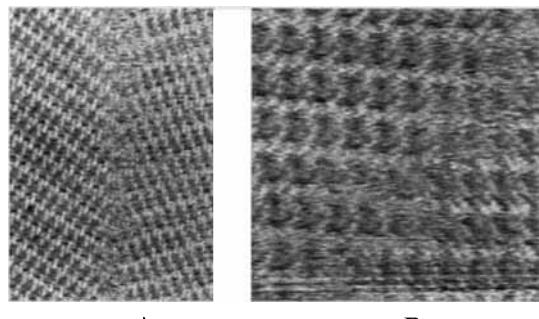


Abb. 2. Koexistierende enantiomorphe Domänen, wie sie an racemischem **1** beobachtet wurden. Bild A zeigt ein Gebiet von $27 \times 38 \text{ nm}$, Bild B eine Fläche von $15 \times 15 \text{ nm}$. Bei den Bildern handelt es sich um Rohdaten, die aus Originalen, die ursprünglich $50 \times 50 \text{ nm}$ bzw. $20 \times 20 \text{ nm}$ groß waren, herausgeschnitten wurden. Meßparameter: A: $300 \text{ mV}, 1 \text{ nA}$; B: $600 \text{ mV}, 1 \text{ nA}$.

Unsere mit der STM gemachte Beobachtung, daß das racemische Material enantiomorphe Domänen bildet, kann zwei Ursachen haben: 1) Das racemische Material könnte sich spontan in Monoschicht-Kristalle von reinem *(R)*- und reinem *(S)*-Material trennen und so zu einem zweidimensionalen Konglomerat führen; 2) die beiden enantiomorphen Domänen könnten racemisch zusammengesetzt sein – ein Beispiel für die Bildung supramolekularer chiraler Strukturen aus „achiralen“ Paaren von enantiomeren Molekülen. In beiden Fällen sind die enantiomorphen Domänen enantiomere Monoschicht-Kristallstrukturen; im letzteren Fall wären die enantiomeren Domänen aus Mischungen von *(R)*- und *(S)*-Molekülen zusammengesetzt, während die Domänen im ersten Fall jeweils aus homochiralen Molekülen bestünden. Es ist in unserem Fall nicht möglich, die Domänen physikalisch zu trennen, um dann die optische Aktivität in Lösung zu messen (dies war ja das Vorgehen von Pasteur) und so zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden. Natürlich müßten die nach diesen beiden Mechanismen gebildeten Kristalle diastereomer zueinander sein.

Falls eine Racematspaltung erfolgte und die Monoschicht-Kristalldomänen enantiomerenrein wären, dann müßten die Bilder der chiralen Domänen, die am Racemat beobachtet werden, mit jenen identisch sein, die von dem einen oder dem anderen reinen Enantiomer erhalten wurden. Wären die Monoschicht-Kristalle racemisch, dann sollten sich ihre Abbildungen von denen der reinen Enantiomere unterscheiden; allerdings könnte der racemische Kristall zufällig auch Bilder produzieren,

die nur wegen der Beschränkungen der STM-Methode von denen der reinen Enantiomere ununterscheidbar wären.

Die Autokorrelationsmethode wurde zur Berechnung der Elementarzellenparameter der Monoschichtkristalle benutzt, die sich aus enantiomerenreinem und racemischem **1** gebildet hatten. Die Drift der Sondenspitze sorgte oftmals dafür, daß „aufwärts“ gesammelte Datensätze gestreckt waren, während „abwärts“ gesammelte komprimiert wurden (oder umgekehrt). Um diesen Effekt auszugleichen, wurden, wann immer möglich, aufeinanderfolgende „aufwärts“ und „abwärts“ gesammelte Daten benutzt, und ihre Elementarzellenparameter wurden gemittelt. Nur solche paarweise gemittelten Werte wurden in der weiteren Analyse verwendet.

Bei jedem Material (den beiden Enantiomeren und dem Racemat) wurden mehr als hundert Bildpaare gemittelt. Die Elementarzellen der beiden Enantiomere und des Racemats waren im Rahmen des experimentellen Fehlers gleich^[12]. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß das Racemat bei der Adsorption auf Graphit ein zweidimensionales Konglomerat enantiomeren Monoschicht-Kristalle bildet, die identisch sind mit jenen, die aus den reinen Enantiomeren erhalten werden. Dies entspricht den Ergebnissen von Nassoy et al.^[13], die die Röntgenbeugung im streifenden Einfall benutzten, um zu zeigen, daß die Elementarzellen von Monoschichten aus D-, L- und racemischem Myristoylalanin identisch sind. Diese Autoren konnten aber am Racemat keine Domänen auflösen und auch keine Strukturabbildungen mit molekularer Auflösung erhalten.

Wir haben die STM genutzt, um Monoschichten zu untersuchen, die aus dem jeweiligen reinen Enantiomer und dem Racemat eines chiralen Stoffes bestanden. Die reinen Enantiomere bildeten Monoschicht-Kristalle, die im STM chirale zweidimensionale Bilder ergaben, wobei die enantiomeren Moleküle reproduzierbar enantiomorphe Bilder lieferten. Das Racemat bildete Monoschicht-Kristalle, die beide Chiralitäten „in 2D“ zeigten; die Abbildungen der Domänen waren nicht von denen der enantiomerenreinen Stoffe zu unterscheiden. Dies ist ein starkes Argument dafür, daß das Racemat ein zweidimensionales Konglomerat enantiomerenreiner Monoschicht-Kristalle auf der Graphitoberfläche bildet.

Eingegangen am 2. November 1995 [Z 8521]

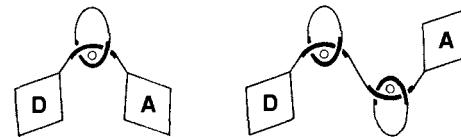
Stichworte: Chiralität · Flüssigkristalle · Rastertunnelmikroskopie · Symmetrie

- [1] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535–539.
- [2] R. M. Weis, H. M. McConnell, *Nature* **1984**, 310, 47–49.
- [3] R. Viswanathan, J. A. Zasadzinski, D. K. Schwartz, *Nature* **1994**, 368, 440–443.
- [4] C. J. Eckhardt, N. M. Peachey, D. R. Swanson, J. M. Takacs, M. A. Khan, X. Gong, J.-H. Kim, J. Wang, R. A. Uphaus, *Nature* **1993**, 362, 614–616.
- [5] D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1119–1125.
- [6] I. Weissbuch, M. Berfeld, W. Bouwman, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leizerowitz, Poster, präsentiert auf dem 7. International Symposium on Chiral Discrimination (ISCD 7), Jerusalem; *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [7] Die Synthese und die neuartigen ferroelektrischen und Flüssigkristalleigenschaften von **1** werden an anderer Stelle beschrieben werden. Die enantiomeren angereicherten Verbindungen wurden aus (R)- und (S)-2-Octanol hergestellt (Aldrich, >99% ee).
- [8] W. O. Saxton, J. Frank, *Ultramicroscopy* **1977**, 2, 219–227.
- [9] F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Langmuir*, **1996**, 12, 436–440.
- [10] D. P. E. Smith, H. Hörber, C. Gerber, G. Binnig, *Science* **1989**, 245, 43–45.
- [11] D. M. Walba, F. Stevens, D. C. Parks, N. A. Clark, M. D. Wand, *Science* **1995**, 267, 1144–1147.
- [12] Mit der Autokorrelationsmethode wurden für die Verbindungen **1** die folgenden mittleren Elementarzellenabmessungen erhalten: (S)-1: [0] = 1.61 ± 0.06 nm, [1] = 3.16 ± 0.14 nm, Winkel = 88 ± 6°; (R)-1: [0] = 1.65 ± 0.08 nm, [1] = 3.17 ± 0.13 nm, Winkel = 88 ± 6°; (rac)-1: [0] = 1.60 ± 0.06 nm, [1] = 3.08 ± 0.12 nm, Winkel = 87 ± 6°.
- [13] P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 457–460.

Mehrkomponenten-Molekülsysteme aus Porphyrinen und Kupfer(I)-Komplexen: simultane Synthese von [3]- und [5]Rotaxanen**

Nathalie Solladié, Jean-Claude Chambron, Christiane O. Dietrich-Buchecker und Jean-Pierre Sauvage*

Verbindungen mit mehreren Porphyrineinheiten sind für die Nachahmung einiger Struktur- und Funktionseigenschaften der bei der Photosynthese relevanten Reaktionszentren besonders interessant^[1]. Aber auch als Synthesebausteine für Verbindungen mit neuartigen Strukturen und Topographien, wie Catenane^[2–4] und Rotaxane^[5], wurden Porphyrine verwendet. So wird beim Prototyp der von uns synthetisierten Rotaxane mit endständigen Porphyringruppen^[6] ein zentraler Kupfer(I)-Komplex von zwei 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin(dpp)-Gruppen koordiniert, von denen die eine Bestandteil eines Rings und die andere Bestandteil einer Kette ist, auf die der Ring aufgefädelt ist (Schema 1, links). Diese dpp-Gruppe trägt an einem Ende ein Gold(II)-Porphyrin als Elektronenacceptor (A) und am anderen ein Zink(II)-Porphyrin als Elektronendonator (D). Vom angeregten Singulettzustand von D findet eine sehr schnelle photoinduzierte Elektronenübertragung zu A mit einem ausgeprägten „Superaustausch“-Beitrag vom zentralen Kupfer(I)-Komplex statt^[7].



Schema 1. Schematische Darstellung eines [2]- (links) und eines [3]Rotaxans (rechts) mit jeweils unterschiedlichen endständigen Porphyringruppen, von denen eine als Elektronenacceptor (A) und die andere als Elektronendonator (D) fungiert.

Will man die Lebensdauer des Zustands mit Ladungstrennung erhöhen, so ist es naheliegend, den Abstand zwischen A und D zu vergrößern und dabei die starke Kopplung zwischen beiden aufrecht zu erhalten. Wir hofften, daß eine schnelle Elektronenübertragung von D auf A auch dann noch ablaufen würde, wenn man die Zahl der Cu¹-koordinierenden Ringe zwischen den endständigen Porphyringruppen erhöht, wobei die Rückübertragung des Elektrons vom Redoxprodukt A[–] auf D⁺ dann allerdings deutlich verlangsamt sein sollte.

Wir berichten hier über die Synthese eines [3]Rotaxans, dessen organisches Grundgerüst dem im Schema 1, rechts dargestellten ähnelt, und die eines [5]Rotaxans, das unerwarteterweise zusammen mit dem [3]Rotaxan entsteht. Das [5]Rotaxan enthält eine zentrale und zwei endständige Porphyrineinheiten im offenkettigen Teil, auf den vier Ringe aufgefädelt sind (Schema 2).

Die linearen Ketten der [5]Rotaxane 3⁴⁺ und 4⁴⁺ enthalten drei Porphyrine, die nicht wie bei einigen anderen interessanten Beispielen für Verbindungen mit mehreren Porphyrineinheiten^[8–12] direkt miteinander verknüpft, sondern jeweils durch

[*] Dr. J.-P. Sauvage, N. Solladié, Dr. J.-C. Chambron, Dr. C. O. Dietrich-Buchecker, Laboratoire de Chimie Organométallique, UA 422 au CNRS, Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur F-67000 Strasbourg (Frankreich) Telefax: Int. + 88607312

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS unterstützt. N. S. dankt dem Bildungsministerium für ein Stipendium (MRE). Wir danken Dr. R. Graff sowie Herrn J.-D. Sauer für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frau A. Dupont-Gervais sowie Dr. A. Van Dorsselaer für die Aufnahme der ES-Massenspektren.