

5: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.47$ (m, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.65 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.36 (d, $J = 7.2$ Hz, 12H, H_{in}), 4.82 (t, $J = 7.9$ Hz, 12H, H_{methin}), 4.84 (s, 12H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5.59 (s, 6H, H_{acetal}), 5.87 (d, $J = 7.1$ Hz, 12H, H_{out}), 6.81 (s, 6H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$ oder $\text{para-H}_{\text{OBn}}$), 6.85 (s, 6H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$ oder $\text{para-H}_{\text{OBn}}$), 7.10–7.30 (br. m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CHCl_3); MS: m/z : 3651 [100%, ($M + \text{Na}^+$)]; ber. für $\text{C}_{237}\text{H}_{204}\text{O}_{36} + \text{Na}^+$: 3651. C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{237}\text{H}_{204}\text{O}_{36}$: C 78.46, H 5.67; gef.: C 78.20, H 5.60.

6: In einem Glasautoklaven wurden 98.2 mg (0.0203 mmol) **4** in 50 mL Benzol gelöst und jeweils 2.5 mL Methanol und Aceton sowie 98 mg 10proz. Pd/C zugegeben. Nach der Hochdruckhydrogenolyse wurde die Reaktionsmischung wie für **7** beschrieben aufgearbeitet. 78.4 mg **6** (0.0190 mmol, 94%) wurden isoliert. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 20/1): $\delta = 2.40$ (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.59 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.31 (d, $J = 7.1$ Hz, 16H, H_{in}), 4.75 (t, $J = 7.8$ Hz, 16H, H_{methin}), 5.50 (s, 8H, H_{acetal}), 5.85 (d, $J = 7.2$ Hz, 16H, H_{out}), 6.58 (s, 8H, $\text{para-H}_{\text{out}}$), 6.85 (s, 8H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$), 7.10–7.30 (br. m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CHCl_3). MS: m/z : 4136 [100%, ($M + \text{Na}^+$)]; ber. für $\text{C}_{260}\text{H}_{224}\text{O}_{48} + \text{Na}^+$: 4140. C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{260}\text{H}_{224}\text{O}_{48}$: C 75.86, H 5.48; gef.: C 76.10, H 5.68.

7: In einem Glasautoklaven wurden 65.7 mg (0.0181 mmol) **5** in 30 mL Benzol gelöst und jeweils 1.5 mL Methanol und Aceton sowie 66 mg 10proz. Pd/C zugegeben. Der Autoklav wurde unter Vakuum drei Gefrier-AufTau-Cyclen unterzogen, danach auf -196°C abgekühlt, 15 min unter 1 atm H_2 geöffnet, wieder verschlossen und anschließend die Lösung 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Kühlen auf -196°C wurde der Autoklav geöffnet. Das auf Raumtemperatur gekommene Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert und mit THF nachgewaschen. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum blieb ein fast weißer Rückstand, der aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ umkristallisiert wurde. Es wurden 50.1 mg **7** (0.0162 mmol, 90%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 20/1): $\delta = 2.41$ (m, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.59 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.31 (d, $J = 7.1$ Hz, 12H, H_{in}), 4.76 (t, $J = 7.8$ Hz, 12H, H_{methin}), 5.69 (s, 6H, H_{acetal}), 5.85 (d, $J = 7.1$ Hz, 12H, H_{out}), 6.59 (s, 6H, $\text{para-H}_{\text{OH}}$), 6.79 (s, 6H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$), 7.10–7.30 (br. m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CHCl_3). MS: m/z : 3111 [100%, ($M + \text{Na}^+$)]; ber. für $\text{C}_{195}\text{H}_{168}\text{O}_{36} + \text{Na}^+$: 3110. C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{195}\text{H}_{168}\text{O}_{36} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 75.42, H 5.52; gef.: C 75.18, H 5.66.

8·2·pyr: Zu 15 mL *N*-Methylpyrrolidon wurden 32.8 mg (0.00797 mmol) **6**, 150 mg (1.08 mmol, 135 Äquiv.) K_2CO_3 , 2.7 μL (0.0415 mmol, 5 Äquiv.) CH_2ClBr und 5 Mol-% Pyrazin (626 mg, 982 Äquiv.) gegeben. Das Gemisch wurde 24 h bei 25°C und danach 24 h bei 60°C unter N_2 gerührt. Nach dem ersten Tag wurden weitere 2.7 μL CH_2ClBr zugegeben. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und 30 mL 2 M HCl wurden zum Rückstand gegeben. Die wäßrige Phase wurde mit CHCl_3 (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten Extrakte getrocknet (MgSO_4), filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit CHCl_3 durch eine Lage Kieselgel eluiert und danach aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ umkristallisiert. Es wurden 25.4 mg 8·2·pyr (0.00587 mmol, 74%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.51$ (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.67 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.07 (d, $J = 7.6$ Hz, 8H, H_{in}), 4.25 (d, $J = 7.4$ Hz, 8H, H_{in}), 4.30 (s, 8H, eingeschlossenes Pyrazin), 4.77 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H, H_{methin}), 4.92 (t, $J = 7.9$ Hz, 8H, H_{methin}), 5.63 (s, 4H, H_{acetal}), 6.03 (d, $J = 7.6$ Hz, 16H, H_{out}), 6.06 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H, H_{acetal}), 6.26 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H, H_{acetal}), 6.51 (s, 4H, H_{acetal}), 6.87 (s, 4H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$), 6.91 (s, 8H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$), 7.02 (s, 4H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$), 7.10–7.30 (br. m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CHCl_3). MS: m/z : 4345 [100%, ($M + \text{Na}^+$)]; ber. für $\text{C}_{264}\text{H}_{224}\text{O}_{48} \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2 + \text{Na}^+$: 4348. C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_{264}\text{H}_{224}\text{O}_{48} \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2$: C 75.45, H 5.41, N 1.30; gef.: C 75.33, H 5.32, N 1.19.

Eingegangen am 21. Januar 1997 [Z10018]

Stichworte: Carceplex · Cavitanden · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] M. Goodman, Y. Feng, G. Melacini, J. P. Taulane, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5156.
- [2] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
- [3] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37.
- [4] a) D. J. Cram, *Nature* **1992**, *356*, 29; b) J. C. Sherman, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3395; c) A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, S. Che, *Naturwissenschaften* **1993**, *80*, 77; d) B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3523.
- [5] R. G. Chapman, N. Chopra, E. D. Cochran, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 369. Der Templateffekt bei der Hemicarceplexbildung wurde ebenfalls untersucht: N. Chopra, J. C. Sherman, *Supramol. Chem.* **1995**, *5*, 31.
- [6] a) Über eine cyclische Verbindung aus zwei Cavitanden und zwei Calixarenen wurde berichtet: P. Timmerman, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, W. P. van Hoorn, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1292. Zur cyclischen Anordnung von 3–8 Calixarenen siehe b) P. D. Beer, A. D. Keefe, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3675; c) D. Kraft, J.-D. van Loon, M. Owens, W. Verboom, W. Vogt, M. A. McKervey, V. Böhmer, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4941; d) P. Lhoták, M. Kawaguchi, A. Ikeda, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12399.

- [7] J. C. Sherman, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2194.
- [8] Andere Wirtverbindungen mit großem Hohlraum sind in Lit. [6] beschrieben und in a) J. H. Small, D. J. McCord, J. Greaves, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11588; b) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469; c) J. W. Steed, C. P. Johnson, C. L. Barnes, R. K. Juneja, J. L. Atwood, S. Reilly, R. L. Hollis, P. H. Smith, D. L. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11426; d) S. Watanabe, K. Goto, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7677; e) K. Araki, K. Akao, A. Ikeda, T. Suzuki, S. Shinkai, *ibid.* **1996**, *37*, 73; f) A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 879; g) P. A. Brady, R. P. Bonar-Law, S. J. Rowan, C. J. Suckling, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **1996**, 319.

[9] Wir berichteten kürzlich über einen reversibel entstehenden Komplex aus zwei Molekülen **1**, in dem vier geladene Wasserstoffbrücken ($\text{ArO}^- \cdots \text{HOAr}$) die Schalen verknüpfen. Siehe R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1081. **6** kann möglicherweise über solche Verknüpfungen unter Kanalbildung oligomerisieren. Untersuchungen dazu sind im Gange.

- [10] a) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1994**, *370*, 126; b) C. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, *266*, 1013; c) M. R. Ghadiri, J. R. Granja, L. K. Buchler, *Nature* **1994**, *369*, 301; d) J.-A. Pérez-Adelmar, H. Abraham, C. Sánchez, K. Rissanen, P. Prados, J. de Mendoza, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1009.

[11] Zum „Tor“-Mechanismus für das Ausschleusen von Gastmolekülen aus Carceplexen und Hemicarceplexen siehe: a) K. N. Houk, K. Nakamura, C. Sheu, A. E. Keating, *Science* **1996**, *273*, 627; b) C. Sheu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8056; c) K. Nakamura, K. N. Houk, *ibid.* **1995**, *117*, 1853.

- [12] J. R. Fraser, B. Borecka, J. Trotter, J. C. Sherman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1207.
- [13] a) CS Chem 3D, CambridgeSoft Corporation: Cambridge, MA, USA, **1995**; b) U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington, DC, USA, **1982**.

Selbstorganisation von konvexen und konkaven molekularen Tektonen zu einem linearen Molekülassoziat im festen Zustand**

Frédérique Hajek, Mir Wais Hosseini,* Ernest Graf, André De Cian und Jean Fischer

Das vollkommene Verständnis und damit die Voraussagbarkeit aller intermolekularen Wechselwirkungen in kristallinen Phasen liegt bei unserem heutigen Kenntnisstand noch in weiter Ferne, und es herrscht der Eindruck, Kristallstrukturen seien nicht voraussagbar.^[1] Entsprechend der Feststellung von Jack Dunitz, „A crystal is, in a sense, the supramolecule *par excellence*“^[2] sollte man jedoch mit geeigneten molekularen Bauelementen einige der strukturspezifischen Wechselwirkungen voraussagen können. Gegenwärtig interessiert man sich für das gezielte Design molekularer Netze in Festkörpern.^[3] Die dabei verfolgte Strategie stützt sich zum einen auf die Analyse der Bauelemente, aus denen der Festkörper besteht (molekulare Ebene), und zum anderen auf die Analyse der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und zwischen einzelnen Strukturmotiven (supramolekulare Ebene).^[4] Die zweite Analyse ist offenkundig die schwierigere. Für das Design und die Synthese

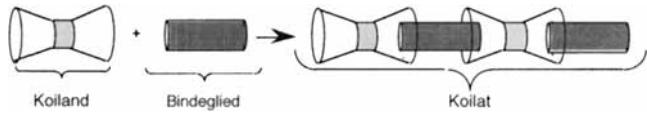
[*] Prof. Dr. M. W. Hosseini, F. Hajek, Dr. E. Graf
Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (URA CNRS)
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 388-41266
E-mail: hosseini@chimie.u-strasbg.fr

Dr. A. De Cian, Prof. J. Fischer
Laboratoire de Cristallochimie et Chimie Structurale (URA CNRS)
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[**] Molecular Tectonics, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom CNRS und vom Institut Universitaire de France (IUF) gefördert. Wir danken M. Smitana für die Hilfe bei der Synthese der Verbindung **5**. – 5. Mitteilung: O. Félix, M. W. Hosseini, A. DeCian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1933.

supramolekularer Netze scheint der „Molekültektonik“-Ansatz^[5] geeignet zu sein. Dieser beruht auf der Selbstorganisation^[6] komplementärer Tektone mit definierten Strukturen und Wechselwirkungsenergien. Die wichtigsten Prinzipien der Molekültektonik sind die molekulare Erkennung^[7] zwischen den Tektonen und die durch deren Gerüststruktur vorgegebene Geometrie, die die iterative Aneinanderreihung ermöglichen soll. Dies ist nur bei Exorezeptoren mit in unterschiedliche Richtungen weisenden Erkennungsregionen möglich.

Für die Wechselwirkungsenergien waren in allen bisher beschriebenen Fällen ausschließlich Wasserstoffbrückenbindungen maßgebend.^[8, 9] Vor einiger Zeit haben wir allerdings vorgeschlagen, statt dessen van-der-Waals-Wechselwirkungen zu nutzen, die auch den Einschlußprozessen bei konkaven und konvexen Molekülen zugrundeliegen.^[10] Unsere Strategie zur Herstellung linearer Molekulanordnungen (linearer Koilate) beruhte auf der Selbstorganisation starrer, kompakter Rezeptormoleküle, die zwei genau entgegengesetzt orientierte Vertiefungen (griech. *κοιλος*, „Höhlung“) aufweisen und als lineare Koilanden bezeichnet werden, mit linearen Verbindungsstücken, die über zwei in die Vertiefungen des Rezeptors passende „Extremitäten“ verfügen (Schema 1).

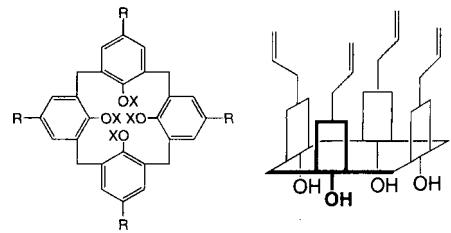


Schema 1. Darstellung eines linearen Molekülassoziates (eines Koilates), das durch Verknüpfung konkaver Rezeptoren (Koilanden) über konvexe molekulare Bindeglieder entsteht.

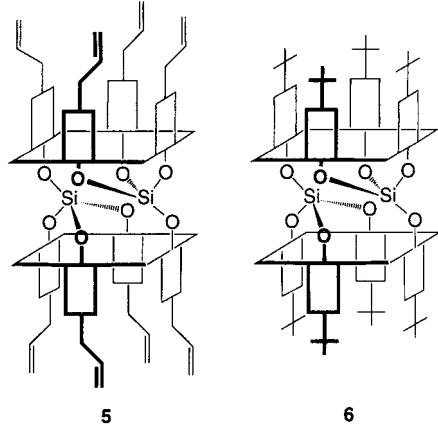
Als beste Ausgangsverbindungen für die Konstruktion von Koilanden erschienen uns Calix[4]aren-Derivate^[11]. Diese enthalten eine präorganisierte, von vier aromatischen Resten umgebene hydrophobe Tasche sowie vier Hydroxygruppen, die eine weitere Funktionalisierung ermöglichen. Außerdem können Calix[4]arene in ihrer korbähnlichen Vertiefung im festen Zustand neutrale Gastmoleküle enthalten.^[12] Unsere ursprüngliche Koiland-Konstruktion beruhte auf der Verknüpfung zweier *p*-*tert*-Butylcalix[4]arenmoleküle **1** in der *cone*-Konformation über zwei Siliciumatome (**6**; Schema 2).^[10] Dieses Design wurde auf andere Calix[4]arene übertragen.^[13] Beispiele für die Verknüpfung von *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren-Einheiten über andere Elemente sind ebenfalls beschrieben worden.^[14]

Aus **6** und Hexadiin haben wir das erste vollständig charakterisierte lineare Koilat im festen Zustand herstellen können;^[15] in der Anwesenheit von CHCl_3 -Molekülen im Kristallgitter hätte man allerdings ein Indiz für eine Steuerung der Koilat-Bildung durch Lösungsmittelmoleküle sehen können. Um diese Möglichkeit auszuschließen und die allgemeine Anwendbarkeit unseres Ansatzes zu demonstrieren, beschreiben wir hier die Bildung eines lösungsmittelfreien festen linearen Koilates.

Calix[4]aren hat neben den erwähnten Eigenschaften den Vorteil, daß es durch Einführung einer Vielzahl von Substituenten an den *para*-Positionen leicht modifiziert werden kann. Insbesondere können hier funktionelle Gruppen wie Allylreste eingeführt werden.^[16] Es wurde bereits gezeigt,^[16] daß die Verbindung **4** eine temperaturabhängige konformative Beweglichkeit aufweist, wobei sie unterhalb von Raumtemperatur die *cone*-Konformation annimmt. Die Konstruktion des neuen Koilanden **5**, der funktionelle Gruppen auf beiden „Stirnflächen“ des Moleküls trägt, basiert auf der zweifachen Verknüpfung der Vorstufe **4** über Siliciumatome. Die Synthese von **5** umfaßte die folgenden Schritte: Durch Desalkylierung von **1**^[17] wurde **2**



- 1, R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, X = H
2, R = H, X = H
3, R = H, X = CH_2CHCH_2
4, R = CH_2CHCH_2 , X = H



Schema 2. Die Calix[4]arene **1–4** (oben links) und schematische Darstellungen von *p*-Allylcalix[4]arenen in der *cone*-Konformation (oben rechts) sowie von den Koilanden **5** und **6** (unten).

erhalten, das in den Allylether **3** überführt wurde.^[16] Dieser wurde durch eine Claisen-Umlagerung in **4** umgewandelt. Die erwünschte, zweifach verknüpfte Verbindung **5** wurde durch Umsetzung von **4** mit Natriumhydrid in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF), anschließende Umsetzung mit Tetrachlorsilan und säulenchromatographische Reinigung in 53% Ausbeute erhalten.

Da *p*-Xylol, ein starres, kompaktes und ditopes Molekül, früheren Befunden zufolge kristalline Ein- und Zweikern-Einschlußkomplexe mit **1**^[12] bzw. mit dem Koiland **6**^[15] bildet, untersuchten wir die Bildung von Koilaten aus **5** (als Koiland) und *p*-Xylol (als Bindeglied). Aus einer Mischung von **5**, *p*-Xylol im Überschuß und 2-Propanol wurden bei Raumtemperatur Kristalle erhalten, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten.^[18] Die Kristalle (Raumgruppe $P\bar{1}$) bestehen ausschließlich aus Molekülen von **5** und *p*-Xylol, die alternierend angeordnet sind. Beide sind zentrosymmetrisch, wobei der Koiland **5** zwei in entgegengesetzte Richtungen weisende Vertiefungen zur Verfügung stellt. Die Siliciumatome sind tetraedrisch von O-Atomen koordiniert, der durchschnittliche Si-O-Abstand beträgt 1.60 Å und der durchschnittliche O-Si-O-Bindungswinkel 109.4°. Wie erwartet, ist ein lineares Koilat entstanden, indem jeweils zwei Moleküle von **5** über deren konkave Bereiche mit einem *p*-Xylolmolekül verbunden wurden (Abb. 1). Zentrales Element der Assoziation im Kristall ist die Einbettung einer Methylgruppe von *p*-Xylol in die Vertiefung von **5**. Der kürzeste C-C-Abstand von 3.63 Å zwischen der Methylgruppe des Bindeglieds und einem der OH-substituierten Kohlenstoffatome am Boden der Vertiefung deutet auf einen sehr weitgehenden Einschluß. Die Bildung der α -Netzstruktur resultiert aus einer einfachen Translation des zentralen Assoziationselements.

Zwar war die Bildung der α -Netzstruktur vorausgesagt worden, doch enthüllte die Röntgenstrukturanalyse eine andere, unerwartete Besonderheit. Da die Allylreste über eine große Zahl

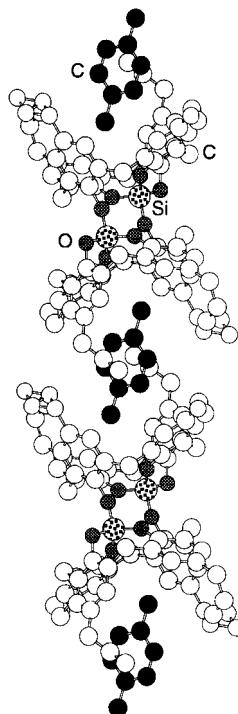


Abb. 1. Struktur des aus **5** und *p*-Xylol gebildeten Koilates im Kristall (die Kohlenstoffatome sind schwarz dargestellt). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht gezeigt.

von Rotationsmöglichkeiten verfügen, kann man ihre Konformationen im Kristallgitter nicht voraussagen. Betrachtet man die laterale Packung der linearen Koilate, so stellt man fest, daß zwei der acht Allylreste jedes Koiland-Moleküls **5** zentrosymmetrisch zueinander angeordnet sind (Abb. 2): Zwei zu zwei benachbarten Koiland-Molekülen gehörende Alken-Einheiten sind im Abstand von 4.52 Å exakt parallel zueinander angeordnet. Obwohl dieser Abstand etwas zu groß zu sein scheint, sollte es möglich sein, die Koilate durch eine [2+2]-Cycloaddition im festen Zustand kovalent zu verknüpfen.

Der neue Koiland **5** wurde durch doppelte Verknüpfung zweier *p*-Allylcalix[4]aren-Einheiten **4** über zwei Siliciumatome synthetisiert. Mit *p*-Xylol als Bindeglied geht er eine Selbstorganisation zu einem als Koilat bezeichneten, linearen Molekülassoziat ein. Dessen Bildung beruht auf der Einkapselung jedes Bindegliedmoleküls durch zwei konvexe Oberflächenbereiche zweier aufeinanderfolgender Koilandmoleküle **5** und der periodischen Wiederholung dieses Strukturelements.

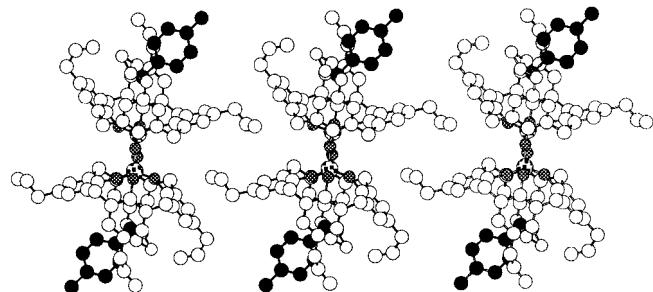


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Koilates aus **5** und *p*-Xylol: Die laterale Packung der linearen Koilate führt zu einer parallelen Anordnung der Allylreste.

Experimentelles

Zu einer Lösung von **4**[16] (0.42 g, 0.72 mmol) in wasserfreiem THF (20 mL) wurde NaH (115 mg, 4.8 mmol) gefügt. Die Mischung wurde unter Argon 20 h bei 20 °C gerührt; anschließend wurde SiCl₄ (0.1 mL, 0.87 mmol) in einer Portion zugesetzt. Das Gemisch wurde 3 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann entfernt und der dabei erhaltene Feststoff chromatographisch gereinigt (SiO₂, CH₂Cl₂/Hexan (2/8)); dabei fiel **5** als farbloser Feststoff an, der aus CHCl₃/MeOH umkristallisiert wurde. Schmp. >300 °C, ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 20 °C): δ = 3.12 (d, ArCH₂CH, 4H, *J* = 6.7 Hz), 3.19 (d, ArCH₂CH, 4H, *J* = 6.7 Hz), 3.30 (d, ArCH₂CH, 8H, *J* = 7.2 Hz), 3.31 (d, ArCH₂Ar, 4H, *J* = 12.9 Hz), 3.37 (d, ArCH₂Ar, 4H, *J* = 13.8 Hz), 4.46 (d, ArCH₂Ar, 4H, *J* = 13.7 Hz), 4.54 (d, ArCH₂Ar, 4H, *J* = 13.4 Hz), 4.94–5.12 (m, CH₂=CH, 16H), 5.74–6.08 (m, CH=CH₂, 8H), 6.73 (s, H-Ar, 4H), 6.87 (s, H-Ar, 8H), 6.92 (d, H-Ar, 4H; *J* = 2 Hz); ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz, 20 °C): δ = 33.4, 34.2 (CH₂, ArCH₂Ar), 39.3, 39.6, 39.7 (CH₂, ArCH₂CH), 115.4, 115.7, 115.8 (CH₂, CH₂=CH), 128.4, 128.5 (CH-Ar), 129.7, 129.9 (CH-Ar), 129.4, 130.4, 132.8, 133.7, 134.2, 135.8 (C-Ar), 137.5, 137.7, 137.9 (CH, CH=CH₂), 145.5, 146.7, 148.9 (C-Ar, C=O); ²⁹Si-NMR (CDCl₃, 79.49 MHz, 20 °C): δ = -112.94; FAB (*m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* (%): 1217.4 (100) [M⁺].

Eingegangen am 5. Februar 1997 [Z10080]

Stichworte: Calixarene · Koilanden · Selbstorganisation · Silicium

- [1] A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309.
- [2] J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 177.
- [3] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120; G. M. Whitesides, J. P. Mathias, T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312; F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5991.
- [4] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
- [5] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696; X. Delaigue, E. Graf, F. Hajek, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix in *Crystallography of Supramolecular Compounds*, Vol. C480 (Hrsg.: G. Tsoucaris, J. L. Atwood, J. Lipkowski), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, **1996**, S. 159–180; G. Brand, M. W. Hosseini, O. Félix, P. Schaeffer, R. Ruppert in *Magnetism & Supramolecular Function*, Vol. C484 (Hrsg.: O. Kahn), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, **1996**, S. 129–142.
- [6] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153; D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229; D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1155.
- [7] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [8] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 397; S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 357, zit. Lit.
- [9] G. Brand, M. W. Hosseini, R. Ruppert, A. De Cian, J. Fischer, N. Kyritsakas, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 9; M. W. Hosseini, R. Ruppert, P. Schaeffer, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2135; M. W. Hosseini, G. Brand, P. Schaeffer, R. Ruppert, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1405; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 102; O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1755, 1933.
- [10] X. Delaigue, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, E. Leize, S. Kieffer, A. Van Dorsselaer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3285; X. Delaigue, M. W. Hosseini, E. Leize, S. Kieffer, A. Van Dorsselaer, *ibid.* **1993**, *34*, 7561; X. Delaigue, M. W. Hosseini, R. Graff, J.-P. Kintzinger, J. Raya, *ibid.* **1994**, *35*, 1711.
- [11] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, London, **1989**; siehe auch: *Calixarenes. A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, **1991**; V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713.
- [12] G. D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1005; R. Ungaro, A. Pochini, G. D. Andreetti, P. Domiano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 197; M. Coruzzi, G. D. Andreetti, V. Bocchi, A. Pochini, R. Ungaro, *ibid.* **1982**, 1133; M. Perrin, F. Gharnati, D. Oehler, R. Perrin, S. Lecocq, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, *14*, 257.
- [13] F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1409.
- [14] M. M. Olmstead, G. Sigel, H. Hope, X. Xu, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8087; F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1083; J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *ibid.* **1992**, 1349; J. L. Atwood, P. C. Junk, S. M. Lawrence, C. L. Raston, *Supramol. Chem.* **1996**, *7*, 15.
- [15] F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, X. Delaigue, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1401.
- [16] C. D. Gutsche, J. A. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2653.
- [17] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **1989**, *68*, 234.
- [18] Geeignete Kristalle wurden aus einer Mischung von **5**, *p*-Xylol und *i*PrOH gewonnen. C₈₈H₈₂O₆Si₂: *M*_r = 1323.8, triklin, Raumgruppe *P*1, *a* = 12.0928(5), *b* = 12.3615(7), *c* = 14.0623(8) Å, *α* = 114.8(3), *β* = 107.8(2), *γ* = 91.5(3), *Z* = 2, *ρ*_{er} = 1.23 g cm⁻³, *λ*(Mo_K) = 0.7107 Å (Graphit-Monochromator). *R*(*F*) = 0.051. Es wurden 3630 Reflexe mit *I* > 3σ(*I*) verwendet. Die Daten wurden bei 21 °C mit einem automatischen Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gemessen und mit dem Enraf-Nonius-SDP/VAX-Programmpaket ausgewertet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 399“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).