

Acetonitril (Merck, p.A.) ohne weitere Trocknung oder Reinigung eingesetzt. Chlortrimethylsilan (98%, Aldrich) wurde unmittelbar vor den Reaktionen destilliert.

CH₃ReO₃ 1: Achtung! Tetramethylzinn und Trimethylzinchlorid sind sehr giftig und flüchtig. Alle Arbeiten sollten deshalb im Abzug durchgeführt werden. In einem verschließbaren 50-mL-Erlenmeyerkolben wird 1.00 g Ag[ReO₄] (2.79 mmol) in 20 mL CH₃CN gelöst. Nach Zugabe von 0.78 mL ClSi(CH₃)₃ (6.14 mol) bildet sich auf der Stelle ein weißer Niederschlag (AgCl). Danach wird die Suspension mit 0.43 mL Sn(CH₃)₄ (3.07 mol) versetzt und 12 h bei 25°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und die gelbe Lösung in einem Schlenk-Rohr unter reduziertem Druck (20 mbar) zur Trockne eingengt. Wegen der flüchtigen Zinnverbindungen ist es zu empfehlen, eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle zwischen Pumpe und Schlenk-Rohr zu schalten. Der Rückstand wird bei Raumtemperatur im Hochvakuum (10⁻² mbar) sublimiert. Man erhält 696 mg **1** in 76% Ausbeute (Schmp. 108°C).

In einem 50-mL-Rundkolben wird 1.00 g Na[ReO₄] (3.66 mmol) in 20 mL CH₃CN suspendiert. Nach Zugabe von 1.02 mL ClSi(CH₃)₃ (8.05 mol) und 0.56 mL Sn(CH₃)₄ (4.03 mol) wird die Reaktionsmischung 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von Unlöslichem abfiltriert und der gelborange Überstand in einem Schlenk-Rohr unter reduziertem Druck (20 mbar) zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird bei Raumtemperatur im Hochvakuum (10⁻² mbar) sublimiert. Man erhält 639 mg **1** in 70% Ausbeute (Schmp. 108°C).

In einem 250 mL-Kolben mit Hahn werden 8.7 g K[ReO₄] (0.03 mol) in 150 mL CH₃CN suspendiert, mit 1.6 mL konz. H₂SO₄ (0.03 mol), 8.3 mL ClSi(CH₃)₃ (0.066 mol) sowie 4.2 mL Sn(CH₃)₄ (0.03 mol) versetzt und 24 h bei 25°C gerührt. Danach wird die Lösung ohne Filtration zur Trockne eingengt (20 mbar) und der schwarze Rückstand mit viermal je 50 mL *n*-Pentan jeweils mehrere Stunden extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf etwa 30 mL eingengt und für 24 h bei -35°C gelagert. Das ausfallende MTO enthält noch stechend riechendes Me₃SnCl und wird deshalb sublimativ gereinigt (25°C, 10⁻² mbar). Ausb. 4.71 g (63%). Liegt der Schmelzpunkt der so gewonnenen MTO-Fraktion unter 100°C, wird eine zweite Sublimation nachgeschaltet.

(CH₃)₂NCH₂CH₂CH₂-ReO₃ **3**: 0.50 g Na[ReO₄] (1.83 mmol) werden unter Luftausschluß in 10 mL wasserfreiem CH₃CN suspendiert, bei -40°C mit 0.46 mL ClSi(CH₃)₃ (3.66 mmol) sowie 0.43 g Zn[(CH₃)₂NC₄H₉]₂ (1.83 mmol) versetzt und 12 h bei 0°C gerührt. Danach wird die Lösung zur Trockne eingengt und der Rückstand dreimal mit je 5 mL *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte werden eingengt und gekühlt. Dabei fällt **3** in 25% Ausb. aus. C₁₂H₁₉NO₃Re (320.4): ber. C 18.69, H 3.77, N 4.36; gef. C 18.76, H 4.00, N 4.08; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 960 cm⁻¹ (Re=O), 917 (Re=O); ¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN, 20°C): δ = 2.20 (s, 6H, N-CH₃), 2.85 (t, 2H, N-CH₂), 3.02 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.50 (t, 2H, Re-CH₂); ¹³C{¹H}-NMR (200 MHz, CD₃CN, 20°C): δ = 57.3 (N-CH₃), 80.2 (N-CH₂), 47.2 (CH₂-CH₂-CH₂), 28.4 (Re-CH₂).

CH₃CH₂-ReO₃ **2**: Die Darstellung von **2** erfolgt analog zu der von **3** mit Zn(CH₃CH₂)₂ in 36% Ausbeute.

Eingegangen am 11. Juli 1997 [Z10677]

Stichwörter: Alkylierungen • Homogene Katalyse • Oxidationen • Rhenium • Synthesemethoden

- [8] W. A. Herrmann, C. C. Romão, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 185–187.
- [9] [3-(Diethylamino)propyl]trioxorhenium vgl. [4b].
- [10] H. Schmidbauer, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2667–2670.
- [11] Für einige Metalloxide und -alkoxide (unter anderem von Ti, Cr, Sm) sind Umsetzungen mit Chlortrimethylsilan beschrieben, vgl. a) R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11666–11667; b) A. Fürstner, A. Hupperts, *ibid.* **1995**, *117*, 4468–4475; c) A. Fürstner, N. Shi, *ibid.* **1996**, *118*, 2533–2534.

Repetitive Synthesen zum Aufbau makrocyclischer Oligophenylene**

Volker Hensel, Karola Lützow, Joel Jacob, Katrin Geßler, Wolfram Saenger und Arnulf-Dieter Schlüter*

Cyclische Oligophenylene^[1] und damit verwandte Verbindungen mit steifen Strukturen^[2] sind für das Studium der Aromatizität, der Wirt/Gast-Chemie und des Aggregationsverhaltens sowie für den Aufbau molekularer Konstruktionen von Interesse. Repetitive Reaktionssequenzen sind in der Synthesechemie immer dann von großer Bedeutung, wenn strukturdefinierte und monodisperse molekulare Objekte im nm-Bereich das Ziel sind.^[3] Kürzlich haben Moore et al.^[4a] und Höger et al.^[4b] dieses Konzept auf hexagonale Makrocyclen mit Phenylacetyleneinheiten angewandt. Angeregt durch diese Untersuchungen und durch die Erfahrungen in unserer Arbeitsgruppe mit Suzuki-Kreuzkupplungen^[5] haben wir uns dazu entschieden, eine repetitive Synthese von löslichen, definierten makrocyclischen Oligophenylene zu entwickeln.

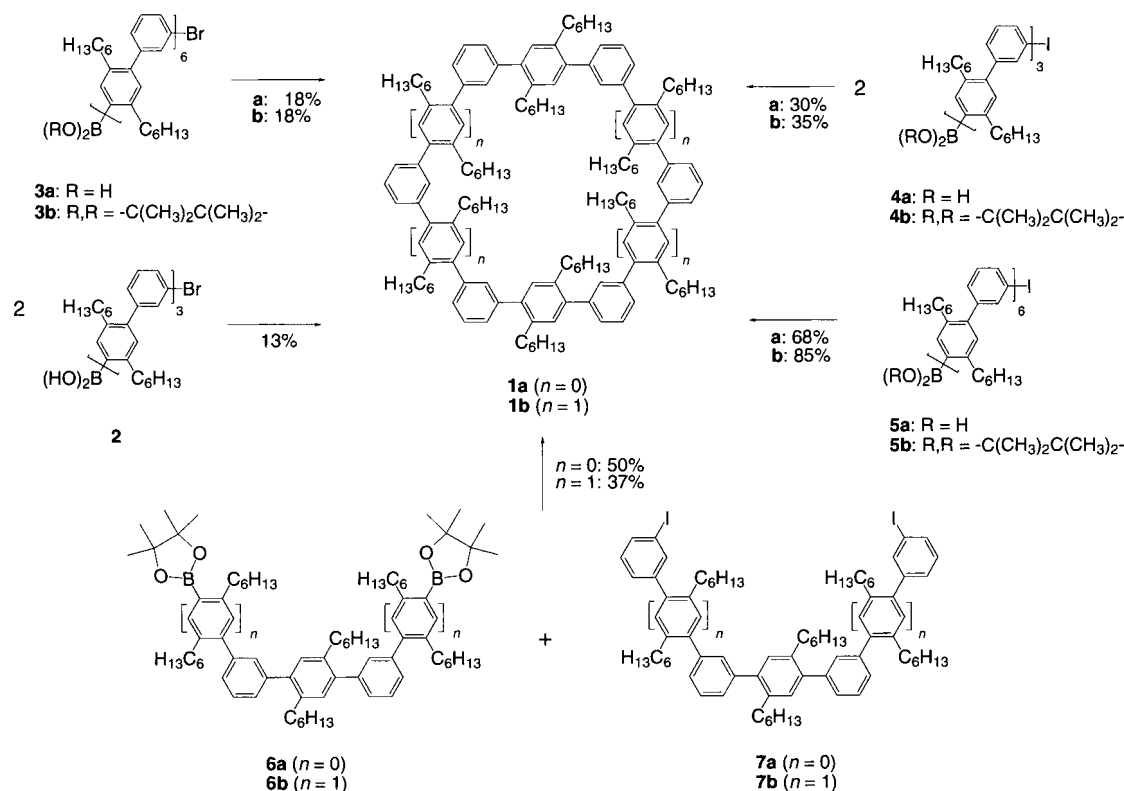
Die Makrocyclen **1** wurden als erste Zielverbindungen gewählt, weil sie die kleinsten cyclischen hexagonalen Oligophenylene sind, bei denen man die notwendigen löslichkeitsvermittelnden Gruppen auch an den Seiten und nicht nur an den Ecken anbringen kann. Dies eröffnet die Möglichkeit, Substituenten zu einem späteren Zeitpunkt an den Ecken einzuführen, z. B. für die Konstruktion größerer molekularer Systeme. Die Synthese von **1** wurde dadurch erreicht, daß man eine Vielzahl von gewinkelten Oligophenylene-Telechelelen (Modulen^[6]) einer Suzuki-Kreuzkupplung unterwarf^[7]. Die Module lassen sich entweder als solche vom AB-Typ, bestehend aus sechs (**2**, **4**) und zwölf Phenyleneinheiten (**3**, **5**), oder als solche vom AA- und BB-Typ, bestehend aus drei (**6a**) [**6b**: fünf] bzw. fünf (**7a**) [**7b**: sieben] Phenyleneinheiten, klassifizieren.^[8] Für jedes Modul wurden die Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Art des Katalysators und seine relative Menge, Verdünnung, Art der Base, Temperatur, Umsatz und Reaktionsgeschwindigkeit systematisch optimiert, um einen bestmöglichen Einblick in die Faktoren, die die Ringschlußreaktion beeinflussen, zu erhalten.^[9,10]

Die optimierten Ausbeuten sind in Schema 1 angegeben. Aus ihnen lassen sich einige Rückschlüsse ziehen: a) Jeder der Reaktionswege liefert letztendlich den Makrocyclen **1**.^[11]

[*] Prof. Dr. A.-D. Schlüter, Dipl.-Chem. V. Hensel, Dipl.-Chem. K. Lützow
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-3357
E-mail: adschlue@chemie.fu-berlin.de
Dipl.-Krist. J. Jacob, Dr. K. Geßler, Prof. W. Saenger
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] Beispiele: a) L. L. Bloch, K. Abboud, J. M. Boncella, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7066–7068; b) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, *Organometallics* **1982**, *1*, 148–155; c) J. Kress, M. Wesolek, J. P. Le Ny, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1039–1040.
- [2] Übersichten: a) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 169–180; b) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 149–174.
- [3] a) J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6189–6190; b) C. Copéret, H. Adolfsson, K. B. Sharpless, *Chem. Commun.* **1997**, 1565–1566; c) Z. Zhu, J. H. Espenson, *Organometallics* **1997**, *16*, 3658–3663; d) A. Goti, L. Nannelli, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6025–6028; e) R. W. Murray, K. Iyanar, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 335–338.
- [4] Der Baseneffekt [3a,b] der MTO-katalysierten Olefin-Epoxidation ist seit geraumer Zeit bekannt und erweitert die Anwendungsbreite dieses Katalysators erheblich: a) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638–1641; b) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 243–266; c) W. A. Herrmann, J. D. G. Correia, M. U. Rauch, G. R. J. Artus, F. E. Kühn, *ibid.* **1997**, *118*, 33–45.
- [5] I. A. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2318–2319.
- [6] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 420–422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 394–396.
- [7] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romão, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4431–4432.



Schema 1.

jedoch sind die Ausbeuten recht verschieden (13–85%); b) weder Modul **2** noch **3** führen zu befriedigenden Ausbeuten; c) Bromide sind offensichtlich sehr viel ungünstiger als Iodide; d) die Ausbeute ist am höchsten (85%), wenn Iod-Telechele verwendet werden, welche bereits die erforderliche Anzahl von Phenyleneinheiten tragen (**5a, b**); e) die Kupplung kleinerer Telechele (**4a, b**) spart drei Schritte, führt aber zu einer Abnahme der Ausbeute – unabhängig davon, ob AA/BB- oder AB-Module als Edukte gewählt wurden;^[12] f) Pinakolester der Boronsäure geben bei der Kupplung etwas bessere Ausbeuten als die korrespondierenden freien Säuren (als Beispiel siehe die Reaktion von **5b** gegenüber der von **5a**); Handhabung und spektroskopische Charakterisierung der Ester sind ebenfalls viel leichter; g) generell erreicht man die besten Resultate unter hoher Verdünnung mit Hilfe einer Spritzenpumpe.^[10] Schlußfolgerung b) bedarf eines Kommentars: Das Br/(BOR)₂-Substitutionsmuster scheitert hinsichtlich der Ringbildung mehr oder weniger, weil hier die „Deboronifizierung“ von einer bekannten Neben-^[5a,13] zur Hauptreaktion wird. Zum Beispiel ergab ein Kupplungsversuch von **3a** neben ein paar Prozent des gewünschten Makrocyclus **1b** die deboronifizierte Ausgangsverbindung und ein deboronifiziertes acyclisches Dimer mit Ausbeuten von jeweils ungefähr 43% (HPLC). Offensichtlich übertreffen Deboronifizierung und lineares Wachstum den Ringschluß.^[14]

Um Kenntnis über die Konformation der Oligophenylene **1** und insbesondere über die räumliche Anordnung der Ecken gewinnen zu können,^[15] wurde – vergeblich – versucht, den Cyclus **1b** zu kristallisieren. Flexible Ketten, die die Löslichkeit verbessern, vermindern häufig die Kristallisationsfähigkeit. Dennoch konnten Kristalle von **1a** aus einer Chloroform/Ethanol-Lösung erhalten und eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.^[16,17] **1a** kristallisiert als ein 1:1-Komplex mit Chloroform (Abb. 1).^[18] Im Gegensatz zu

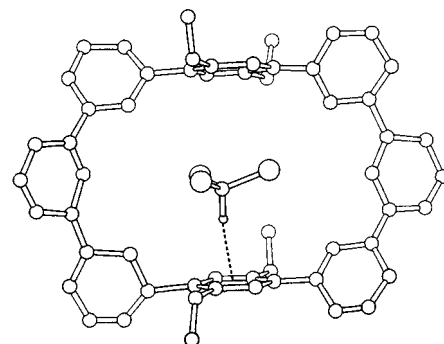


Abb. 1. Molekülstruktur des Einschlußkomplexes von **1a** · CHCl₃ (eines der beiden Moleküle pro Elementarzelle). Die Chlor-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome werden als große, mittlere bzw. kleine Kugeln dargestellt. Vier Kohlenstoffatome pro Hexylseitenkette sind der Anschaulichkeit halber weggelassen worden. Die gestrichelte Linie stellt die CH- π -Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Gast Chloroform und dem makrocyclischen Wirt dar.

Einschlußverbindungen, in denen das Chloroformmolekül durch van-der-Waals-Wechselwirkungen stabilisiert wird,^[19] ist hier der Gast in **1a** ohne Fehlordnung cokrystallisiert. Das Wasserstoffatom des Chloroforms zeigt auf die Mitte eines Benzolrings, was zu einer ungewöhnlichen Chloroform-Aren-Wasserstoffbrückenbindung führt (Abstände C- π : 3.53 und 3.48 Å; H- π : 2.45 und 2.44 Å; Winkel CH- π : 171.2° und 159.2° jeweils für eines der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit). Diese schwache Wasserstoffbrückenbindung ähnelt Acetylen-CH-Wasserstoffbrückenbindungen.^[20] Das Chloroformmolekül wird in seiner Position nicht nur durch diese Wasserstoffbrückenbindung, sondern auch durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen und den gegenüberliegenden Benzolringen gehalten.

Die Suzuki-Kreuzkupplung ist eine gut durchführbare Methode zur Synthese von cyclischen Oligophenylene im Grammaßstab. Mit dem I/B(OH)₂-Substitutionsmuster konnten Ausbeuten bis zu 85% reproduzierbar erhalten werden. Betrachtet man die beachtliche Größe des Cyclus **1**, so kann nicht nur die effektive Kupplungschemie diese hohen Ausbeuten verursachen; vermutlich begünstigt auch die steife Struktur der Vorläufermoleküle den Ringschluß. Diese Steifheit verringert den Konformationsraum und damit den Entropiebedarf für die Ringbildung. Wir synthetisieren nun Makrocyclen mit Chloratomen oder Trimethylsilylgruppen an den Ecken, um eine zweite Schicht von Hexagonen aufzubauen.

Experimentelles

Synthese von **1b** aus **5b** (typische Vorschrift): Eine Lösung von **5b** (903 mg, 0.415 mmol) und [Pd(P(*o*-tol)₃)₃] (10 mg, 2.4 mol-%) in trockenem Toluol (25 mL) wird mit einer Spritzenpumpe innerhalb von 54 h zu einer siedenden Mischung von [Pd(P(*o*-tol)₃)₃] (11 mg, 2.6 Mol-%) in einer 2 N Na₂CO₃-Lösung (90 mL), Dimethoxyethan (100 mL) und Toluol (50 mL) gegeben. Die Phasen werden voneinander getrennt, und die organische Phase wird mit Wasser gewaschen. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert das Rohprodukt **1** mit einer Reinheit von 89% (analytische HPLC); Reinigung durch präparative HPLC liefert 678 mg **1** (85%).

Eingegangen am 23. Juni 1997 [Z10583]

Stichwörter: Kohlenwasserstoffe • Makrocyclen • Repetitive Synthesen • Wasserstoffbrücken

- [1] H. Staab, F. Binnig, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 293; G. Wittig, K.-D. Rümpler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *751*, 1; Y. Fujioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 3494; D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, S. B. Brown, C. B. Knobler, E. Maverick, K. N. Trueblood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3645; V. Percec, S. Okita, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1993**, *31*, 877.
- [2] Beispiele: F. Vögtle, K. Kadci, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 903; A. M. Boldi, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 486; A. de Meijere, S. Kozhushkov, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, M. J. Cooney, L. T. Scott, *ibid.* **1994**, *106*, 934 bzw. **1994**, *33*, 869; F. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199; A. de Meijere, S. Kozhushkov, T. Haumann, R. Boese, C. Puls, M. J. Cooney, L. T. Scott, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 124; M. M. Haley, M. L. Bell, J. J. English, C. A. Johnson, T. J. R. Weakley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2956; J. D. Tovar, N. Jux, T. Jarroson, S. I. Khan, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3432.
- [3] Beispiele: E. Ignier, O. I. Paynter, D. J. Simmonds, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2447; C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638; J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360.
- [4] a) J. S. Moore, J. Zhang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 922; b) S. Höger, V. Enkelmann, *ibid.* **1995**, *107*, 2917 bzw. **1995**, *34*, 2917.
- [5] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; A.-D. Schlüter, *Acta Polym.* **1993**, *59*, 44; P. Liess, V. Hensel, A.-D. Schlüter, *Liebigs Ann.* **1996**, 1037; V. Hensel, A.-D. Schlüter, *ibid.* **1997**, 303.
- [6] Für eine Definition des Terminus „Modul“ siehe: P. Kaszynski, A. C. Riedli, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 601; A.-D. Schlüter, V. Hensel, P. Liess, K. Lützow, *Towards Oligophenylene Cycles and Related Structures: A Repetitive Approach in Modular Chemistry* (Hrsg.: J. Michl), NATO Series, Kluwer, Dordrecht, Niederlande, **1997**, im Druck.
- [7] **1b**: ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.89 (t; 36H, CH₃), 1.32 (m; 72H), 1.60 (m; 24H, β-CH₂), 2.76 (t; 24H, α-CH₂), 7.30 (s; 12H, arom. H), 7.45 (s; 6H, arom. H), 7.48 (d; 12H, arom. H), 7.59 (t; 6H, arom. H); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.4, 23.0, 29.8, 32.0, 32.1, 33.3, 128.1, 128.2, 131.0, 131.4, 138.1, 141.3, 142.3. Die NMR-Spektren zeigen keinen Hinweis auf verschiedene Konformere bei Raumtemperatur. MS (EI, 70 eV): m/z: 1922 (Proben temperatur 380 °C).
- [8] K. Lützow, V. Hensel, A.-D. Schlüter, unveröffentlicht.
- [9] Eine Diskussion über die Faktoren, die den Ringbildungsprozeß beeinflussen: G. Illuminati, L. Mandolini, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 95.
- [10] Lösungsmittelsysteme: Toluol/Wasser, Toluol/DME, Xylol/DMSO; Katalysatorvorläufer (und relative Mengen): [Pd(PPh₃)₄] (1–10 Mol-%, in einigen Testserien bis zu 70 Mol-%), [Pd(P(*o*-tol)₃)] (0.5–10 Mol-%); Verdünnung: 0.01–0.0001 M bezogen auf die organische Phase nach vollendeter Zugabe mit Spritzenpumpe; Base: Na₂CO₃ (2 N), Ba(OH)₂ (konz.); Temperatur: 85–150 °C; Menge: 50–1000 mg des Moduls; Reaktionszeit: 12–96 h.
- [11] Der Cyclus **1a** wurde nur aus **6a** und **7a** hergestellt.

- [12] Der Cyclus **1a** wurde auch aus kommerziell erhältlichem 1,3-Diiodbenzol und **6a** mit einer Ausbeute von 15% hergestellt.
- [13] H. G. Kuivila, J. F. Reuwer, Jr., J. A. Mangravite, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 3081.
- [14] Dieser Befund steht nicht im Widerspruch zur Suzuki-Polykondensation, bei der das Br/B(OH)₂-Substitutionsmuster Polymere mit hoher Molekülmasse liefert [5a]. Diese Polykondensationen werden in konzentrierten Lösungen, in denen die Deboronifizierung nicht effektiv mit der Kreuzkupplung konkurrieren kann, durchgeführt.
- [15] Die Struktur von cyclischen Hexaphenylene im Kristall ist bekannt: H. Irngartinger, L. Leiserowitz, G. M. J. Schmidt, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1132.
- [16] Die Röntgenstrukturanalyse wurde bei Raumtemperatur mit einem CAD4-Diffraktometer an einem FR571-Röntgenerators mit rotierender Anode (Enraf-Nonius) durchgeführt. Ein Kristall (0.4 × 0.1 × 0.1 mm³) wurde in eine Quarzkapillare eingeschlossen. Die Raumgruppe und die Elementarzellenparameter wurden aus den Beugungswinkeln von 25 Reflexen bestimmt. Die Kristalle gehören zu einer monoklinen Raumgruppe (P2₁, Z = 4); a = 10.279(3), b = 35.055(5), c = 17.153(3) Å, β = 90.11(2)°; zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Jedes Molekül hat ein Chloroformmolekül in seinem Hohlraum (Zusammensetzung: (C₇₂H₉₀)₂ · (CHCl₃)₂) ein. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SIR92) unter Verwendung von 4344 unabhängigen Reflexen und Verfeinerung durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) bestimmt. Der relativ hohe endgültige R-Wert von 0.123 für 3698 Meßwerte mit F = σ_F läßt sich mit der Anwesenheit von acht Hexylseitenketten erklären. Zwei dieser Ketten (eine an jedem Molekül) wurden nicht in das Modell mit einbezogen, da sie eine hohe Unordnung aufweisen, welche in der Fourier-Differenzanalyse nicht aufgelöst werden konnte. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435; G. M. Sheldrick, *SHELXL76 Programme for Crystal Structures Determination*, University of Cambridge, England, **1996**.
- [17] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der Verbindung **1a** wurden als „supplementary publication no. CCDC-100529“ 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@chemcryst.cam.ac.uk).
- [18] P. J. Kraulis, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 946.
- [19] J. Jazwinski, J.-M. Lehn, R. Méric, J.-P. Vigneron, M. Cesario, J. Guilhem, C. Pascard, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3489; G. Canceill, M. Cesario, A. Collet, J. Guilhem, L. Lacombe, B. Lozach, C. Pascard, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1246; H. Nonoguchi, K. Yamamura, I. Tabushi, T. Higuchi, K. Hirotsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 805.
- [20] T. Steiner, E. Starikow, A. M. Amado, J. C. Teixeira-Dias, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1321.

Solvatation und die Synthese von molekularen Kapseln durch Selbstorganisation**

Yuji Tokunaga, Dmitry M. Rudkevich und Julius Rebek, Jr.*

Templateeffekte spielen in Biologie und Chemie häufig eine Rolle. Zu den am längsten bekannten Beispielen zählen in der Biologie die Transkription und die Translation. In der Chemie assoziiert man mit dem Stichwort Templateffekt am häufigsten die Synthesen von makrocyclischen Kronenethern,^[1] Catenanen und Rotaxanen^[2] sowie anderen Ringsystemen.^[3] Daß Lösungsmittel als Template fungieren können, wurde von Cram et al.^[4] und Sherman et al.^[5] bei Synthesen von Carceplexen festgestellt. Hier berichten wir darüber, daß

[*] Prof. J. Rebek, Jr., Dr. Y. Tokunaga, Dr. D. M. Rudkevich
The Skaggs Institute for Chemical Biology and
The Department of Chemistry
The Scripps Research Institute, MB-26
10550 North Torrey Pines Rd., La Jolla, CA 92037 (USA)
Telefax: Int. + 619/784-2876
E-mail: jrebek@scripps.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Skaggs Research Foundation und den National Institutes of Health unterstützt.