

- Green, R. Vinayak, A. Kumar, D. W. Boykin, W. D. Wilson, *ibid.* **1996**, 35, 13 689–13 696.
- [3] D. Moazed, H. F. Noller, *Nature* **1987**, 327, 389–394.
- [4] P. Purohit, S. Stern, *Nature* **1994**, 370, 659–662.
- [5] U. von Ahsen, J. Davies, R. Schroeder, *Nature* **1991**, 353, 368–370; U. von Ahsen, J. Davies, R. Schroeder, *J. Mol. Biol.* **1992**, 226, 935–941; J. Davies, U. von Ahsen, R. Schroeder, *The RNA World* (Hrsg.): R. F. Gesteland, J. F. Atkins, Cold Spring Harbor Laboratory Press, New York, **1993**, S. 185–204.
- [6] T. K. Stage, K. J. Hertel, O. C. Uhlenbeck, *RNA* **1995**, 1, 95–101.
- [7] M. L. Zapp, S. Stern, M. R. Green, *Cell* **1993**, 74, 969–978; G. Werstuck, M. L. Zapp, M. R. Green, *Chem. Biol.* **1996**, 3, 129–137.
- [8] H.-Y. Mei, A. A. Galan, N. S. Halim, D. P. Mack, D. W. Moreland, K. B. Sanders, H. N. Truong, A. W. Czarnik, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1995**, 5, 2755–2760.
- [9] S. M. Lato, A. R. Boles, A. D. Ellington, *Chem. Biol.* **1995**, 2, 291–303; M. G. Wallis, U. von Ahsen, R. Schroeder, M. Famulok, *ibid.* **1995**, 2, 543–552; M. Famulok, A. Hüttenhofer, *Biochemistry* **1996**, 35, 4265–4270; Y. Wang, J. Killian, K. Hamasaki, R. R. Rando, *ibid.* **1996**, 35, 12 338–12 346; M. Hendrix, E.-S. Priestley, G. F. Joyce, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3641–3648; M. I. Pecht, D. Fourmy, S. C. Blanchard, K. D. Dahlquist, J. D. Puglisi, *J. Mol. Biol.* **1996**, 262, 421–436; D. Fourmy, M. I. Pecht, S. C. Blanchard, J. D. Puglisi, *Science* **1996**, 274, 1367–1371.
- [10] L. Jiang, A. K. Suri, R. Fiala, D. J. Patel, *Chem. Biol.* **1997**, 4, 35–50.
- [11] M. Hendrix, P. B. Alper, E. S. Priestley, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 119–122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 95–98.
- [12] D. E. Dorman, J. W. Paschal, K. E. Merkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6885–6888; R. E. Botto, B. Coxon, *ibid.* **1983**, 105, 1021–1028; L. Szilágyi, Z. Sz. Pusztahelyi, S. Jakab, I. Kovács, *Carbohydr. Res.* **1993**, 247, 99–109.
- [13] H. Wang, Y. Tor, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8734–8735.
- [14] S. Inouye, *J. Antibiot.* **1967**, 20, 6–14.
- [15] Alle neuen Verbindungen ergaben zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten.
- [16] O. C. Uhlenbeck, *Nature* **1987**, 328, 596–600; M. J. Fedor, O. C. Uhlenbeck, *Biochemistry* **1992**, 31, 12 042–12 054.
- [17] Alternativ können auch die intramolekularen  $\text{NH}_3^+ \cdots \text{NH}_3^+$ -Abstände der minimierten Konformationen der beiden Aminoglycosid-Derivate verglichen werden. Dabei erhält man ähnliche Abstände (wobei es sich allerdings um andere Paare von Ammoniumgruppen handelt). Dieses Ergebnis stützt die Ansicht, daß **2** und **3** eine ähnliche Verteilung positiver Ladungen aufweisen, die bei der Bindung an RNA mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen konkurrieren können.
- [18] B. Clouet-d'Orval, T. K. Stage, O. C. Uhlenbeck, *Biochemistry* **1995**, 34, 11 186–11 190.
- [19] T. Hermann, E. Westhof, *J. Mol. Biol.*, im Druck.
- [20] Einen kombinatorischen Ansatz für die Synthese von Aminoglycosid-Analoga beschreiben: W. K. C. Park, M. Auer, H. Jaksche, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10 150–10 155.

## Molekulare Gefäße auf Calix[5]aren-Basis für Alkylammonium-Ionen\*\*

Francoise Arnaud-Neu, Saowarux Fuangswasdi, Anna Notti, Sebastiano Pappalardo\* und Melchiorre F. Parisi

Professor Francesco Bottino zum 70. Geburtstag gewidmet

Kation- $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkungen spielen eine wichtige Rolle bei der Erkennung positiv geladener Gäste durch elektronenreiche  $\pi$ -Systeme natürlicher<sup>[1]</sup> oder synthetischer Wirte.<sup>[2]</sup> Geeignet funktionalisierte Calixarene<sup>[3]</sup> können in  $\pi$ -basischen Hohlräumen organische Kationen in unpolaren Lösungsmitteln selektiv einschließen.<sup>[4]</sup> Kürzlich konnten wir zeigen, daß Kronenetherderivate von (1,3)-*p*-tert-Butylcalix[5]arenen in der Lage sind, zwischen Ammonium-Ionen mit linearen und verzweigten Alkylsubstituenten anhand der *endo*-Komplexierung zu unterscheiden.<sup>[5]</sup> Die niedrigen Assoziationskonstanten ( $K_{\text{ass}} \sim 48\text{--}86\text{ M}^{-1}$ ) für den selektiven Einschluß von  $n\text{BuNH}_3^+$  hängen wahrscheinlich zum einen von der Form des Hohlraums ( $C_s$ -Symmetrie) der Wirtmoleküle ab, zum anderen aber auch von ihrer ausgeprägten Tendenz, sich selbst zu „füllen“, indem die *tert*-Butylphenyl-Gruppen nach innen ragen.<sup>[5]</sup>

Anstelle dieser Calixarene mit verzerrter *cone*-Konformation sollten stärker bindende Rezeptoren durch eine Verbesserung der Form und der Präorganisation der permanenten Hohlräume zugänglich sein. Zwar kann die Form des Calix[5]aren-Hohlraumes im Prinzip dadurch optimiert werden, daß die Substituenten sowohl am oberen als auch am unteren Rand durch solche mit anderer Raumbeanspruchung ersetzt werden,<sup>[6]</sup> doch müssen am oberen Rand *tert*-Butyl-Substituenten vorhanden sein, damit die *cone*-Konformation der Moleküle beibehalten wird und der selektive Einschluß der  $\text{RNH}_3^+$ -Ionen gewährleistet bleibt. Aus diesem Grund wurden die weiteren strukturellen Veränderungen am unteren Rand von *p*-tert-Butylcalix[5]aren **1a** vorgenommen. Die Anknüpfung von langkettigen Gruppen (länger als Ethoxyethoxy)<sup>[7]</sup> am unteren Rand von **1a** führte über eine erschöpfende Alkylierung mit Elektrophilen zu den Derivaten **1b–e** mit regelmäßiger,  $C_{5v}$ -symmetrischer *cone*-Konformation. Diese Rezeptoren binden stärker und selektiver an  $\text{RNH}_3^+$ -Ionen als die bisher bekannten neutralen synthetischen Wirte.

[\*] Prof. S. Pappalardo

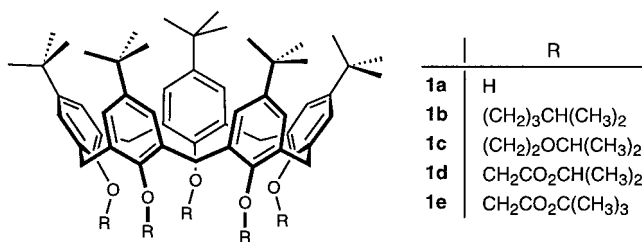
Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania  
Viale A. Doria 6, I-95125 Catania (Italien)  
Telefax: Int. +95/580-138  
E-mail: spappalardo@dipchi.unict.it

Dr. F. Arnaud-Neu, S. Fuangswasdi  
Laboratoire de Chimie-Physique de l'ECPM  
Université Louis Pasteur, Strasbourg

Dr. A. Notti, Dr. M. F. Parisi

Dipartimento di Chimica Organica e Biologica, Università di Messina

[\*\*] Die italienischen Autoren danken dem Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie Dr. M. Saitta für die massenspektrometrischen Messungen. S.F. dankt der Société Française d'Exportation des Ressources Educatives (SFERE) für ein Stipendium.



Die Bindungsaffinitäten der Wirt-Gast-Komplexe wurden mit <sup>1</sup>H-NMR-Titrationsexperimenten der in CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD (9:1, v/v) gelösten vier isomeren Butylammonium-Pikratsalze von **1b–e** untersucht. Nach Zugabe der Ammoniumsalze, wobei die Mengen kontinuierlich gesteigert wurden, zeigten die Spektren durchgehend, bereits von den ersten Aliquoten an, unterschiedliche Signalsätze für die freien und gebundenen Ionen. Dies deutet auf einen innerhalb der NMR-Zeitskala langsamen Austausch zwischen freien und gebundenen Gästen hin. Davon ausgehend konnte die Bildung der 1:1-Einschlußkomplexe direkt durch Vergleich der Signalintensitäten der Lösungen hergeleitet werden, die äquimolare Mengen an Wirt und Gast enthielten. Die *endo*-Komplexierung wird eindeutig durch die drastische Hochfeldverschiebung belegt (Complexation Induced Shifts, CIS, bis zu Δδ = 4.1), die von den Resonanzsignalen der im Hohlraum befindlichen Alkylkette des Gastes herrührt. Aufgrund der hohen Präorganisation des Hohlraumes der Wirte vor dem Gasteinschluß liegen die CIS der Rezeptoren vergleichsweise niedriger (Δδ = 0.1–0.4).

Der Prozentsatz der *endo*-Komplexierung aller Butylammonium-Salze wurde unmittelbar durch <sup>1</sup>H-NMR-Analyse äquimolarer Lösungen (5 × 10<sup>−3</sup> M) der Wirte und Gäste bestimmt. Die Wirte **1b–e** zeigen eine bemerkenswerte Affinität für das lineare *n*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion (68–95%) und eine erheblich niedrigere Affinität für die verzweigten Kationen *i*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> (6–38%) und *s*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> (5–28%). Mit dem räumlich anspruchsvollen *t*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion tritt keine Wechselwirkung auf, selbst dann nicht, wenn das Salz in hohem Überschuß (10 Äquiv.) unter den üblichen experimentellen Bedingungen (15 min Äquibrierung bei 21 °C vor der Spektrenaufnahme) vorliegt. Des weiteren hat ein direktes NMR-Vergleichsexperiment folgendes gezeigt: Wenn **1e** mit einem äquimolaren Gemisch der vier Butylammoniumpikrate versetzt wird, wird nur *n*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> (95%) und *i*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> (5%) in den Hohlraum aufgenommen. Aufgrund des hohen Grades der *endo*-Komplexierung beim *n*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kation konnten die betreffenden *K*<sub>ass</sub>-Werte nicht eindeutig durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden.<sup>[8]</sup> Sie wurden in mit Wasser gesättigtem CHCl<sub>3</sub> über die Pikrat-Extraktionsmethode nach Lein und Cram<sup>[9]</sup> ermittelt.

Die Assoziationskonstanten zwischen **1b–e** und den isomeren Butylammoniumpikraten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Hohe lg*K*<sub>ass</sub>-Werte (4.63 ≤ lg*K*<sub>ass</sub> ≤ 6.47) treten immer zwischen *n*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> und den Rezeptoren **1b–e** auf, bei den anderen verzweigten Kationen und besonders bei *t*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> liegen diese Werte deutlich niedriger (lg*K*<sub>ass</sub> ≤ 3.5). Die Stabilität der Komplexe mit den Butylammoniumpikrat-Isomeren nimmt in der Reihenfolge **1e** ≥ **1b** ≥ **1c** ≥ **1d** ab. Genauso scheinen die Calix[5]arene **1b** und **1e** höhere

Tabelle 1. Assoziationskonstanten (lg*K*<sub>ass</sub> ± σ) zwischen den isomeren BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen (Pikratsalze) und **1b–e**; durch UV-Spektroskopie ermittelt.<sup>[a]</sup>

	<i>n</i> BuNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	<i>i</i> BuNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	<i>s</i> BuNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	<i>t</i> BuNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
<b>1b</b>	5.80 ± 0.02	3.72 ± 0.01	3.68 ± 0.01	3.16 ± 0.02
<b>1c</b>	4.68 ± 0.02	3.26 ± 0.06	3.24 ± 0.02	3.02 ± 0.03
<b>1d</b>	5.32 ± 0.01	3.69 ± 0.02	3.6 ± 0.1	3.5 ± 0.2
<b>1e</b>	6.47 ± 0.08	4.09 ± 0.01	3.8 ± 0.2	3.49 ± 0.02

[a] In CHCl<sub>3</sub>, 25 °C (σ: Standardabweichung des Minimums aus drei unabhängigen Bestimmungen).

Selektivitäten für *n*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> zu zeigen als die anderen Isomere. Die Selektivität von **1e** gegenüber *n*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> und *i*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> drückt sich zum Beispiel im Verhältnis *K*<sub>ass</sub>(*n*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup>)/*K*<sub>ass</sub>(*i*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup>) aus, das nahe 10<sup>3</sup> liegt. Dies ist, soweit wir wissen, die höchste Selektivität, die jemals bei diesem Isomerenpaar beobachtet wurde. Die Selektivität liegt um drei bzw. zwei Größenordnungen höher als bei [18]Krone-6<sup>[10]</sup> und Calix[6]aren-Hexaestern<sup>[11]</sup>. Kubo et al. haben vor kurzem von einer umgekehrten Selektivität für *i*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> [*K*<sub>ass</sub>(*i*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup>)/*K*<sub>ass</sub>(*n*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup>) = 11] im Falle einer chromogenen Calix[4]krone auf 1,1'-Binaphthyl-Basis berichtet. In diesem Falle soll die Komplexierung die Kronenethereinheit und eine Phenolatgruppe beinhalten.<sup>[12]</sup>

Da das Strukturmotiv *n*BuNH<sub>3</sub><sup>+</sup> auch bei biologisch wichtigen Aminen vorliegt, können die Calix[5]arene **1b–e** als biomimetische Wirte fungieren. Ein Screening mit einer Reihe von α-Aminosäuremethylestern (unter anderem Phe-OMe·HCl, Arg-OMe·2HCl, Val-OMe·HCl) und kleiner Peptide zeigte, daß die Rezeptoren **1b** und **1e** spezifische 1:1-Einschlußkomplexe nur mit N<sup>α</sup>-Ac-Lys-OMe·HCl und Lys-Gly-OMe·2HCl bilden. Beim letzteren wird die ε-Butylen-Ammoniumgruppe erkannt und vom Hohlraum sogar in Anwesenheit einer nicht geschützten α-Ammoniumgruppe aufgenommen. Des weiteren werden die Methylesterhydrochloride des Neurotransmitters γ-Aminobuttersäure (GABA)<sup>[13]</sup> und des Plasmin-Inhibitors ε-Aminocaprinsäure<sup>[14]</sup> (ε-Ahx) genauso stark eingeschlossen, wobei die Komplexierungsgrade 80% erreichen (Abb. 1).

Die hier beschriebenen Calix[5]aren-Derivate in C<sub>5v</sub>-symmetrischer *cone*-Konformation sind die bislang selektivsten

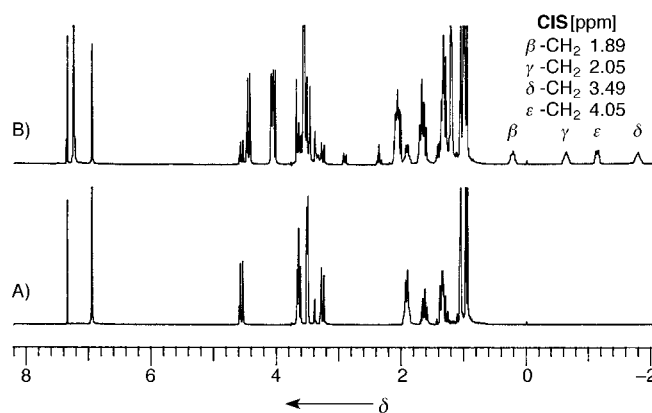


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>OD 9:1, 21 °C) des Rezeptors **1b** (A) und seines 1:1-Einschlußkomplexes mit ε-Ahx-OMe·HCl ([**1b**] = [ε-Ahx-OMe·HCl] = 5 × 10<sup>−3</sup> M), die für den eingeschlossenen Gast charakteristische CIS-Werte zeigen (B).

molekularen Rezeptoren für lineare Alkylammonium-Ionen; gegenüber biologisch wichtigen Ammoniumsubstraten zeigen sie eine enzymartige Selektivität.<sup>[15]</sup> An einer Steigerung ihrer Effektivität als biomimetische Wirte wird derzeit gearbeitet.

## Experimentelles

**1b:** Eine gerührte Suspension aus **1a**<sup>[16]</sup> (0.405 g, 0.50 mmol), *p*-Toluolsulfonsäureisohexylester (1.923 g, 7.50 mmol) und wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.037 g, 7.50 mmol) in wasserfreiem CH<sub>3</sub>CN (50 mL) wurde unter N<sub>2</sub> 16 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag durch Filtration abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, und aus CH<sub>3</sub>CN-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. **1b** fiel in einer Ausbeute von 72% an, Schmp. = 221–224 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.94 (d, *J* = 6.6 Hz, CHMe<sub>2</sub>, 30H), 1.03 (s, *t*Bu, 45H), 1.32 (m, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 10H), 1.60 (sept, *J* = 6.6 Hz, CHMe<sub>2</sub>, 5H), 1.89 (m, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 10H), 3.25, 4.54 (d, *J* = 13.8 Hz, ArCH<sub>2</sub>Ar, 10H), 3.63 (t, *J* = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 10H), 6.92 (s, ArH, 10H); FAB (+)-MS: *m/z* (%) 1248 [100, (*M* + NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>].

Analog wurde **1c** aus **1a** und *p*-Toluolsulfonsäure-2-isopropoxyethylester in einer Ausbeute von 84% gewonnen, Schmp. = 180–185 °C (EtOH). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.02 (s, *t*Bu, 45H), 1.19 (d, *J* = 6.1 Hz, CHMe<sub>2</sub>, 30H), 3.26, 4.56 (d, *J* = 13.8 Hz, ArCH<sub>2</sub>Ar, 10H), 3.70 (sept, *J* = 6.1 Hz, CHMe<sub>2</sub>, 5H), 3.78–3.89 (m, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 20H), 6.88 (s, ArH, 10H); FAB (+)-MS: *m/z* (%) 1258 [100, (*M* + NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>].

Entsprechend wurden **1d** und **1e**<sup>[17]</sup> durch Reaktion von **1a** mit den entsprechenden Bromessigsäurealkylestern gewonnen. Nach 24 h Erhitzen unter Rückfluß wurden die anorganischen Salze abfiltriert und mit CHCl<sub>3</sub> gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden bis zur Trockne eingedunstet; danach wurde der ölige Rückstand (hauptsächlich der K<sup>+</sup>-Komplex)<sup>[17]</sup> mit Petrolether versetzt. Nach Abfiltrieren von KBr und Abziehen des Lösungsmittels wurden die freien Calixarene erhalten.

**1d:** Ausbeute 70%, Schmp. = 184–186 °C (Hexan-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.01 (s, *t*Bu, 45H), 1.27 (d, *J* = 6.2 Hz, CHMe<sub>2</sub>, 30H), 3.35, 4.84 (d, *J* = 14.5 Hz, ArCH<sub>2</sub>Ar, 10H), 4.62 (s, OCH<sub>2</sub>C=O, 10H), 5.08 (sept, *J* = 6.2 Hz, CHMe<sub>2</sub>, 5H), 6.87 (s, ArH, 10H); FAB (+)-MS: *m/z* (%) 1333 [100, (*M* + Na)<sup>+</sup>].

Die physikalischen und spektroskopischen Daten von **1e** stimmten mit den bereits beschriebenen überein.<sup>[16]</sup>

Eingegangen am 16. Juni 1997 [Z10551]

**Stichwörter:** Aminosäuren • Calixarene • Einschlußverbindungen • Molekulare Erkennung • Wirt-Gast-Chemie

*cone*-Konformere im Verhältnis 19:1 bei 21 °C vor, die sich langsam ineinander umwandeln.

- [8] H.-J. Schneider, R. Kramer, S. Simova, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6442–6448.
- [9] G. M. Lein, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 448–455.
- [10] S.-K. Chang, M. J. Jang, S.-Y. Han, *Chem. Lett.* **1992**, 1937–1940.
- [11] S.-Y. Han, M.-H. Kang, Y.-E. Jung, S.-K. Chang, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 835–839.
- [12] Y. Kubo, S. Maruyama, N. Ohhara, M. Nakamura, S. Tokita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1727–1728.
- [13] E. Roberts, M. A. Sherman, *Neurochem. Res.* **1993**, *18*, 365–376.
- [14] a) L. W. Steffen, B. W. Steffen, *Clin. Chem.* **1976**, *22*, 381–383; *Chem. Abstr.* **1976**, *84*, 132283p; b) J. L. Hoover-Plow, L. A. Miles, G. M. Fless, A. M. Scanu, E. F. Plow, *Biochemistry* **1993**, *32*, 13681–13687; c) J. M. Marshall, A. J. Brown, C. P. Ponting, *ibid.* **1994**, *33*, 3599–3606.
- [15] Plasminogen ist ein bekanntes Beispiel für ein Enzym, das spezifisch Lysin und Lysin-Analoga (*ω*-Aminosäuren) spaltet. a) F. J. Castellino, J. R. Powell, *Methods Enzymol.* **1981**, *80*, 365–378; b) siehe auch [14].
- [16] D. R. Stewart, C. D. Gutsche, *Org. Prep. Proc. Int.* **1993**, *25*, 137–139.
- [17] G. Barrett, M. A. McKervey, J. F. Malone, A. Walker, F. Arnaud-Neu, L. Guerra, M.-J. Schwing-Weill, C. D. Gutsche, D. R. Stewart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1475–1479.

## Steuerung der Struktur supramolekularer Porphyrinaggregate

Anthony K. Burrell,\* David L. Officer,\*  
David C. W. Reid und Kirstie Y. Wild

Die Bedeutung von Chlorinaggregaten im photosynthetischen Reaktionszentrum und bei Lichtsammelkomplexen hat ein beachtliches Interesse an der Herstellung von Porphyrinaggregaten hervorgerufen. Für die Organisation solcher Multiporphyrinsysteme werden unterschiedliche Synthesestrategien verfolgt. Eine Vielfalt immer größerer Porphyrin-oligomere wurde mit der herkömmlichen Methode der kovalenten Verknüpfung von Porphyrinen hergestellt.<sup>[1]</sup> Der Einbau von Porphyrinen in supramolekulare Aggregate hat sich vor kurzem als attraktive Methode für die Bildung von Aggregaten herausgestellt, deren supramolekulare Struktur durch sorgfältige Auswahl der Materialien beeinflusst werden kann. Bisher gibt es jedoch noch kein Porphyrinaggregat, bei dem sich eine geordnete Struktur zu einer anderen „umschalten“ läßt. Hier berichten wir zum ersten Mal über ein Porphyrinaggregat, dessen Struktur durch eine nicht eingreifende Methode wie die Photolyse verändert werden kann.

Bis auf einige bemerkenswerte Ausnahmen<sup>[2]</sup> beruht die Mehrheit der selbstorganisierten Porphyrinaggregate auf Metall-Ligand-Wechselwirkungen.<sup>[3]</sup> Größtenteils konzen-

- [1] J. L. Sussman, M. Harel, F. Frolow, C. Oefner, A. Goldman, L. Toker, I. Silman, *Science* **1991**, *253*, 872–879.
- [2] a) F. Diederich in *Cyclophanes* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; b) P. C. Kearney, L. S. Mizoue, R. A. Kumpf, J. F. Forman, A. McCurdy, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9907–9919, zit. Lit.
- [3] a) C. D. Gutsche *Calixarenes in Monographs in Supramolecular Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; b) *Calixarenes, a Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer Academic, Dordrecht, **1991**; c) V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785–818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713–745.
- [4] a) K. Araki, H. Shimizu, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1993**, 205–208; b) G. De Iasi, B. Masci, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6635–6638; c) M. Takeshita, S. Nishio, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4032–4034; d) A. Casnati, P. Jacopozzi, A. Pochini, F. Uguzzoli, R. Cacciapaglia, L. Mundolini, R. Ungaro, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 591–598; e) M. Takeshita, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1088–1097.
- [5] S. Pappalardo, M. F. Parisi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8724–8725.
- [6] D. R. Stewart, M. Krawiec, R. P. Kashyap, W. H. Watson, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 586–601.
- [7] Pentakis(ethoxyethoxy)-*p*-tert-butyl-calix[5]aren wurde durch Alkylierung von **1a** mit EtOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OTs und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Überschuß synthetisiert. Gelöst in CDCl<sub>3</sub> liegt zum Teil ein Gemisch der *cone*/

\*] Dr. A. K. Burrell, Dr. D. L. Officer, D. C. W. Reid, Dr. K. Y. Wild  
Department of Chemistry, Massey University  
Private Bag 11222, Palmerston North (Neuseeland)  
Telefax: Int. +6/350-5682  
E-mail: A.K.Burrell@massey.ac.nz

\*\*] Diese Arbeit wurde vom Public Good Science Fund (MAU602), vom Research Institute of Innovative Technology for the Earth und vom Massey University Research Fund gefördert. DCWR dankt für ein Stipendium der Massey University, ein William-Georgetti-Stipendium und ein Freimaurer-Stipendium.