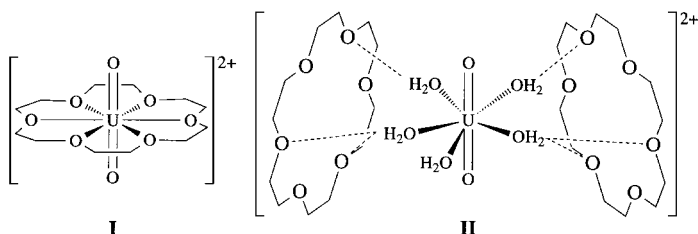


# Synthese und Struktur des ersten Transuran-Kronenether-Einschlußkomplexes: [NpO<sub>2</sub>([18]krone-6)][ClO<sub>4</sub>]\*\*

David L. Clark,\* D. Webster Keogh, Phillip D. Palmer, Brian L. Scott und C. Drew Tait

Kronenetherliganden<sup>[1,2]</sup> werden als potentielle Extraktionsmittel für Actinoide seit vielen Jahren untersucht, und es konnte gezeigt werden, daß sie die Verteilung von Actinoid-Ionen in wäßrigen Zweiphasensystemen beeinflussen.<sup>[3-5]</sup> Während es viele Beispiele für die Verwendung von Kronenetherliganden zur Extraktion von Actinoid-Ionen aus Kohlenwasserstoff/Wasser-Systemen gibt,<sup>[6,7]</sup> existieren relativ wenig Komplexe aus Kronenethern und Actinoid-Ionen, in denen die Actinoid-Ionen tatsächlich von einem oder mehreren Donoratomen des Kronenethers koordiniert werden.<sup>[8]</sup> Es gibt nur zwei Einschlußkomplexe von *trans*-Dioxoactinoid-Kationen AnO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, in denen das Actinoid-Ion vollständig vom Kronenetherligand eingeschlossen ist und die Gegenionen im Kristall (Perchlorat<sup>[9,10]</sup> und Triflat<sup>[11]</sup>) nicht koordinieren: [UO<sub>2</sub>([18]krone-6)]<sup>2+</sup> **I** und [UO<sub>2</sub>(dicyclohexano[18]krone-6)]<sup>2+</sup>. Es wird behauptet, daß für eine erfolgreiche Synthese von Einschlußkomplexen aus Uranyl-Ionen UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> und Kronenethern schwach koordinierende Anionen, nichtwäßrige Bedingungen sowie die richtige Wahl der Käfiggröße entscheidend sind.<sup>[8]</sup> Tatsächlich sind in den meisten Komplexen aus Actinoid-Ionen und Kronenethern die Kronenether in zweiter Sphäre über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen ihren Sauerstoffatomen und den an das Actinoidmetallzentrum koordinierten Wassermolekülen gebunden.<sup>[12-19]</sup> Zu den bekannten Beispielen gehören die Verbindungen [UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>([18]krone-6)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (zentrale



Einheit: **II**<sup>[15]</sup> und [UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>([18]krone-6)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.<sup>[17]</sup> Es sind keine Einschlußkomplexe aus Kronenethern und Transuran-Ionen irgendeiner Oxidationsstufe bekannt.

Wir wollten nun die bekannte Fähigkeit von Kronenetherliganden, Komplexe wie **II** mit *trans*-Dioxometall-Ionen zu

[\*] Dr. D. L. Clark, Dr. D. W. Keogh, P. D. Palmer, Dr. B. L. Scott, Dr. C. D. Tait

Chemical Science and Technology Division and  
G. T. Seaborg Institute for Transactinium Science  
Mail Stop G-739, Los Alamos National Laboratory  
Los Alamos, NM 87545 (USA)  
Telefax: Int. + 505/665-4624  
E-mail: dlclark@lanl.gov

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom amerikanischen Office of Basic Energy Sciences (DOE, Vertrag-Nr. W-7405-ENG-36, zusammen mit der University of California) und durch das Laboratory Directed Research and Development Program unterstützt.

bilden, auf Transurane anwenden. Dabei stellten wir überrascht fest, daß das NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ion vom [18]Krone-6-Liganden vollständig eingeschlossen wird. Wurde ein Äquivalent [18]Krone-6 zu einer gerührten Lösung von NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ionen (wäßrige Lösung, die durch Lösen von NpO<sub>2</sub> in HClO<sub>4</sub>, Ausfällen mit NaOH, erneutem Lösen in 1M HX, X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, und Oxidation mit O<sub>3</sub> hergestellt wurde) gegeben, führte dies in 12 bis 24 Stunden zu einer Reduktion der Np<sup>VI</sup>- zu Np<sup>V</sup>-Zentren und zur Bildung großer, türkisfarbener Kristalle von [NpO<sub>2</sub>([18]krone-6)][X] **1**[X]. Eine für NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ionen charakteristische Absorptionsbande<sup>[20]</sup> bei 980 nm ( $\epsilon = 395 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) in den NIR-Spektren der in 1M HClO<sub>4</sub> gelösten kristallinen Feststoffe bestätigt die Reduktion von Np<sup>VI</sup> zu Np<sup>V</sup>. Selbst in Gegenwart von O<sub>3</sub> wurde die Np<sup>VI</sup>-Verbindung bei Zugabe von [18]Krone-6 zu **1**[X] reduziert. Schließlich reagieren Np<sup>V</sup>-Verbindungen, die in Form von hydratisierten NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ionen vorliegen, in 1M HClO<sub>4</sub>-Lösungen glatt und nahezu quantitativ mit [18]Krone-6 zu **1**[X].

Einer Röntgenstrukturanalyse von **1**[ClO<sub>4</sub>] zufolge sind die NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ionen vollständig von fehlgeordneten [18]Krone-6-Liganden eingeschlossen.<sup>[21]</sup> Dabei resultiert eine ungefähr hexagonal-bipyramidale Koordination des Np-Zentrums des [NpO<sub>2</sub>([18]krone-6)]<sup>2+</sup>-Ions durch zwei *trans*-ständige Oxoliganden und sechs ungefähr coplanar angeordnete Sauerstoffzentren des Kronenetherliganden (Abb. 1). Im Kronenether-

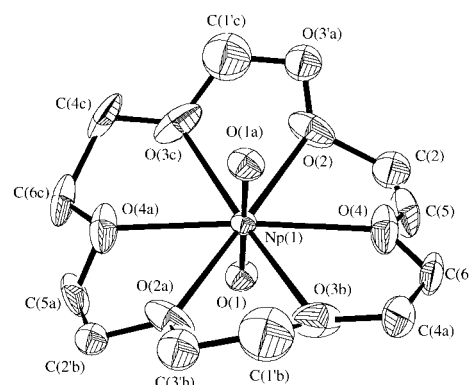
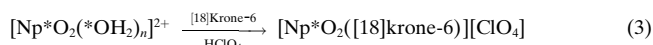
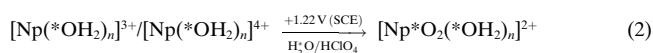
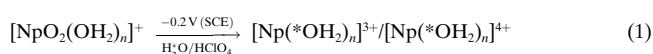


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** in Kristallen von **1**[ClO<sub>4</sub>]. Gezeigt sind die Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Np(1)-O(1) = 1.800(5), Np(1)-O(2) = 2.576(9), Np(1)-O(3) = 2.604(10), Np(1)-O(4) = 2.603(8); O(1)-Np(1)-O(2) = 91.7(2), O(1)-Np(1)-O(4) = 85.6(2), O(2)-Np(1)-O(4) = 59.5(5), O(1)-Np(1)-O(3) = 85.6(3).

liganden haben alle C-O-C-C-Einheiten *anti*- (a) und alle O-C-C-O-Einheiten *gauche*-Konformationen (g), wobei insgesamt eine verzerrte *g*<sup>-</sup>*g*<sup>+</sup>*g*<sup>-</sup>*g*<sup>+</sup>-Konformation resultiert,<sup>[22]</sup> die der von **I** ähnelt.<sup>[11]</sup> Der Np=O-Abstand von 1.800(5) Å ist für ein NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ion ungewöhnlich kurz. Normalerweise beträgt er etwa 1.85 Å.<sup>[23,24]</sup> Der durchschnittliche äquatoriale Np-O-Abstand ist mit 2.594(10) Å für einen neutralen Sauerstoffdonorliganden ungewöhnlich lang, wenn man ihn mit dem U-OH<sub>2</sub>-Abstand in [UO<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexen (2.43 Å<sup>[15,17]</sup>) vergleicht. Werden  $\sigma$ -Donorliganden in der äquatorialen Ebene an *trans*-Dioxoactinoid-Ionen koordiniert, so resultiert daraus normalerweise eine geringfügige Verlängerung der An=O-Bindung, begleitet von einer Intensitätsabnahme der

Raman-aktiven  $\nu_1$ -O=An=O-Schwingungsbande.<sup>[25]</sup> Bei  $1[\text{ClO}_4]$  dagegen ist die An=O-Bindung kürzer und wahrscheinlich stärker als im unkomplexierten Kation. Ähnliche strukturelle Änderungen treten beim Uranylssystem auf, bei dem der Einschluß durch  $[18]\text{Krone-6}$  zu einer signifikanten Verkürzung der U=O-Bindung von 1.758(2) auf 1.64(4) Å führt.<sup>[15, 17]</sup>

Bei *trans*-Dioxoactinoid-Ionen ist die Raman-aktive  $\nu_1$ -Schwingungsmode ein viel besserer Indikator für die Stärke der Bindung als die Bindungslänge. Beim  $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ -Ion<sup>[24]</sup> mit einer Np=O-Bindungslänge von 1.85 Å beträgt die Wellenzahl der  $\nu_1$ -Schwingung 767  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[26]</sup> Raman-Spektren von  $1[\text{ClO}_4]$  enthalten eine intensive Bande bei 778  $\text{cm}^{-1}$ , die mit einer stärkeren Np=O-Bindung als im Aqua-Ion in Einklang ist. Um die Bandenzuordnung zu bestätigen, wurde elektrochemisch  $^{18}\text{O}$  in die Np=O-Einheit eingebaut [Gl. (1)–(3); das Sternchen kennzeichnet die Anreicherung mit  $^{18}\text{O}$ ].  $^{18}\text{O}$ -angereichertes Wasser (98 %  $^{18}\text{O}$ ) wurde zu



einer 0.56 M Lösung von  $\text{NpO}_2^+(\text{aq})$  in 1 M  $\text{HClO}_4$ -Lösung gegeben. Durch elektrochemische Reduktion entstand bei  $-0.2 \text{ V}$  eine Mischung aus hydratisierten  $\text{Np}^{3+}$ - und  $\text{Np}^{4+}$ -Ionen,<sup>[27]</sup> wobei die Oxoliganden entfernt wurden. Bei positivem Potential wurde diese Mischung dann zu hydratisierten, mit  $^{18}\text{O}$  angereicherten  $\text{Np}^*\text{O}_2^+$ -Ionen oxidiert. Die Reinheit der oxidierten Verbindung wurde NIR-spektroskopisch anhand der Absorptionsbande hydratisierter  $\text{NpO}_2^+$ -Ionen bei 1223 nm ( $\epsilon = 45 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )<sup>[20]</sup> nachgewiesen. Anschließend wurde  $[18]\text{Krone-6}$  zugegeben, und in ca. 12 Stunden bildeten sich aus der auf 5 °C gekühlten Lösung türkisfarbene Kristalle von  $1[\text{ClO}_4]$ . Deren Raman-Spektren enthalten die  $\nu_1$ -Banden aller drei Isotopomere  $^{18}\text{O}=\text{Np}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}=\text{Np}^{16}\text{O}$  und  $^{16}\text{O}=\text{Np}^{16}\text{O}$  mit Wellenzahlen von 734, 751 bzw. 780  $\text{cm}^{-1}$ , was unsere Überlegungen bestätigte.

Der vollständige Einschluß eines  $\text{NpO}_2^+$ -Ions durch einen Kronenetherliganden unter vielen unterschiedlichen Bedingungen ist beispieldlos. Zugleich ist das Produkt  $1[\text{ClO}_4]$  der erste strukturell und spektroskopisch charakterisierte Transuran-Kronenether-Komplex. Anders als beim ähnlichen  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ion, bei dem wasserfrei gearbeitet werden muß, um sicherzustellen, daß die Sauerstoffatome des Kronenethers direkt an das Ion gebunden werden,<sup>[8]</sup> gelingt beim Np-Derivat der Einschluß vergleichsweise einfach in wäßriger Lösung. Dieser Unterschied ist in Einklang mit der Fähigkeit von Kronenetherliganden, Ionen mit nahezu gleichen chemischen Eigenschaften zu trennen. Die offensichtliche Bevorzugung von  $\text{Np}^{\text{V}}$ - gegenüber  $\text{Np}^{\text{VI}}$ -Ionen könnte mit den unterschiedlichen Radien dieser Ionen zusammenhängen.<sup>[1]</sup> Es konnte bereits gezeigt werden,<sup>[3]</sup> daß mit Dicyclohexano $[18]\text{krone-6}$   $\text{Pu}^{\text{IV}}$ -Ionen von  $\text{U}^{\text{VI}}$ -Ionen und Spaltprodukten effizienter getrennt werden können als mit Tributylphosphat, dem beim Purex-Verfahren verwendeten Extraktionsmittel;<sup>[20]</sup> allerdings ist über den Mechanismus nichts bekannt.

Die potentielle Fähigkeit von Kronenetherliganden, selektiv Actinoid-Ionen aus radioaktiven Produktströmen oder Abfällen zu extrahieren, ist wegen der ökonomischen und ökologischen Bedeutung besonders interessant. Die Actinophilie von Kronenethern bezüglich anderer Transuran-Ionen ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Eingegangen am 26. Mai 1997 [Z10472]

**Stichwörter:** Actinoide • Kronenether • Neptunium • Wirt-Gast-Chemie

- [1] G. Gokel, *Crown Ethers & Cryptands. Monographs in Supramolecular Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [2] S. R. Cooper, *Crown Ether Compounds: Toward Future Applications*, VCH, New York, **1992**.
- [3] M. Lemaire, A. Guy, R. Chomel, J. Foos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1152.
- [4] R. D. Rogers, C. B. Bauer, A. H. Bond, *J. Alloys Compd.* **1994**, 213/214, 305.
- [5] V. V. Proyaev, V. V. Romanovski, *Radiokhimiya* **1992**, 34, 156.
- [6] W.-J. Wang, Q. Sun, B. Chen, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1986**, 98, 11.
- [7] C. M. Wai, H. S. Du, Y. Meguro, Z. Yoshida, *Anal. Sci.* 7 (Suppl. Proc. Int. Congr. Anal. Sci. 1991, Pt. 1) **1991**, 41.
- [8] P. Thuéry, N. Keller, M. Lance, J. D. Vigner, M. Nierlich, *New J. Chem.* **1995**, 19, 619.
- [9] A. Dejean, P. Charpin, G. Folcher, P. Rigny, A. Navaza, G. Tsouraris, *Polyhedron* **1987**, 6, 189.
- [10] A. Navaza, F. Villain, P. Charpin, *Polyhedron* **1984**, 3, 143.
- [11] L. Deshayes, N. Keller, M. Lance, A. Navaza, M. Nierlich, J. D. Vigner, *Polyhedron* **1994**, 13, 1725.
- [12] R. D. Rogers, A. H. Bond, W. G. Hipple, A. N. Rollins, R. F. Henry, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2671.
- [13] R. D. Rogers, M. M. Benning, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, 44, 641.
- [14] R. D. Rogers, L. K. Kurihara, M. M. Benning, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 13.
- [15] R. D. Rogers, L. K. Kurihara, M. M. Benning, *J. Incl. Phenom.* **1987**, 5, 645.
- [16] R. D. Rogers, M. M. Benning, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, 11, 121.
- [17] L. Deshayes, N. Keller, M. Lance, M. Nierlich, J. D. Vigner, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 1541.
- [18] P. G. Eller, R. A. Penneman, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2439.
- [19] L. Deshayes, N. Keller, M. Lance, M. Nierlich, J. D. Vigner, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, 49, 16.
- [20] J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss, *The Chemistry of the Actinide Elements*, Chapman and Hall, London, **1986**.
- [21] Strukturanalyse von  $1[\text{ClO}_4]$ : Siemens-P4/PC-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ), Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan-Methode, Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, Rechenprogramm SHELXS-86, Raumgruppe  $I4_1/a$ ,  $a = 10.686(1)$ ,  $b = 10.686(1)$ ,  $c = 16.771(1) \text{ Å}$ ,  $V = 1915.1(1) \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.195 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $T = 295 \text{ K}$ . Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung des Strukturmodells basierte auf 1383 unabhängigen Reflexen und konvergierte zu folgenden Werten:  $R1 = 0.0261$ ,  $wR2 = 0.0682$  mit  $\text{GOF} = 1.111$ . Der Kronenetherligand wurde für zwei Halbbesetzungen verfeinert. Die beiden daraus resultierenden Liganden sind um  $30^\circ$  gegeneinander versetzt und entsprechen damit der  $\bar{4}$ -Symmetrie. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wurden auf allgemeinen Positionen verfeinert, wobei die Besetzungszahl auf 0.5 fixiert wurde. Alle Atomkoordinaten wurden frei verfeinert. Partiiell überlappende Kohlenstoffatome von verschiedenen Ligandenmolekülen wurden auf die gleichen  $U_{ij}$ -Werte mit einer Standardabweichung von  $0.05 \text{ Å}^2$  beschränkt, wobei der SIMU-Befehl in SHELX-93 verwendet wurde. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100439“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in

Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

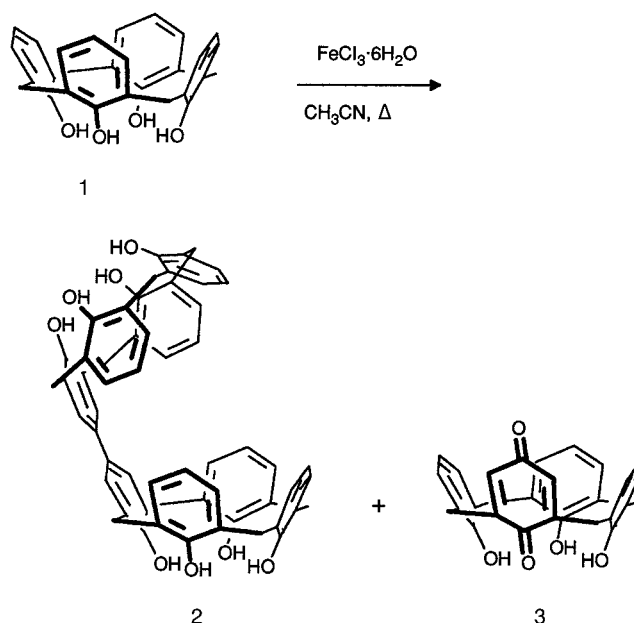
- [22] J. W. H. M. Uiterwijk, S. Harkema, B. W. Van der Waal, F. Göbel, H. T. M. Nibbeling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1983**, 1843.  
 [23] D. L. Clark, S. D. Conradson, S. A. Ekberg, N. J. Hess, M. P. Neu, P. D. Palmer, W. Runde, C. D. Tait, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2089.  
 [24] J.-M. Combes, C. J. Chisholm-Brause, G. E. Brown, Jr., G. A. Parks, S. D. Conradson, P. G. Eller, I. R. Triay, D. E. Hobart, A. Meijer, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 376.  
 [25] C. Nguyen-Trung, G. M. Begun, D. A. Palmer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5280.  
 [26] C. Madić, G. M. Begun, D. E. Hobart, R. L. Hahn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1914.  
 [27] T. W. Newton, D. E. Hobart, P. D. Palmer, *The Preparation and Stability of Pure Oxidation States of Neptunium, Plutonium, and Americium*, Los Alamos National Laboratory, **1986**, LA-UR-86-967.

## 5,5'-Bicalix[4]aren: Prototyp eines brückenlosen Doppelcalix[4]arens vom „Kopf-Kopf“-Typ\*\*

Placido Neri,\* Alessandra Bottino, Francesca Cunsolo, Mario Piattelli und Enrico Gavuzzo

In den letzten zehn Jahren gelang die Synthese etlicher Doppel- und Mehrfachcalixarene,<sup>[1]</sup> bei deren Wirt-Gast-Chemie Phänomene wie Allosterie und Kooperativität von großer Bedeutung sind.<sup>[2]</sup> In diesen Verbindungen sind zwei (oder mehrere) Calixaren-Einheiten am „upper rim“ oder „lower rim“<sup>[3, 4]</sup> über einen oder mehrere Spacer miteinander verbunden. Als Spacer wurden viele Strukturmodule verwendet, z. B. Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylketten, Diester, Diamide, Metallocene, Ether und Polyether, Sulfide und Diimine.<sup>[1, 2, 5]</sup> Soweit uns bekannt, wurde jedoch noch nicht über die direkte (brückenlose) Verknüpfung von Calixarenen berichtet.<sup>[6]</sup> Wir beschreiben hier die Synthese, die Struktur im Kristall und Derivatisierungen des ersten Doppelcalixarens vom „Kopf-Kopf“-Typ<sup>[7]</sup> mit direkter *para-para*-Verknüpfung, 5,5'-Bicalix[4]aren **2**.<sup>[8]</sup>

Die Verknüpfung von zwei Calix[4]aren-Einheiten wurde durch die oxidative Kupplung zweier Moleküle *p*-H-Calix[4]aren **1**<sup>[9a]</sup> erreicht unter Bedingungen ähnlich denen der klassischen Pummerer-Binaphtholsynthese<sup>[10]</sup> (Schema 1). Dazu wurde in heißem CH<sub>3</sub>CN gelöstes **1** mit FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O versetzt und die dabei entstandene Suspension 4 h unter



Schema 1. Synthese von 5,5'-Bicalix[4]aren **2** durch oxidative Kupplung von *p*-H-Calix[4]aren **1**.

Rückfluß erhitzt. Nach der chromatographischen Reinigung des Rohprodukts wurde das Bicalix[4]aren **2** (10 %) neben Calix[4]monochinon **3** (6 %) erhalten.

Einen Hinweis darauf, daß **2** dimer vorliegt, lieferte ein Quasimolekülion bei *m/z* = 847 im Positiven-Ionen-Atom-Bombardment (FAB)-Massenspektrum. In Übereinstimmung hiermit enthält das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei Methylen-C-Signale, sechs Aryl-C(H)-Signale, drei Singulets für die C(OH)-Atome und vor allem ein Singulett bei  $\delta$  = 135.3, das den quartären Kohlenstoffatomen der Verknüpfungsstelle in **2** zugeordnet wurde.

Beide Calixaren-Einheiten liegen wegen der stabilisierenden, cyclischen Wasserstoffbrückenbindungen in der *cone*-Konformation vor; dies ergibt sich aus den beiden breiten AX-Signalen der Methylenprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.<sup>[1]</sup> Die Konturen dieser Signale werden bei tiefer Temperatur schärfer, und aus der Koaleszenztemperatur wurde die Gibbs-Aktivierungsenergie für die *cone* → *cone*-Umwandlung auf  $\Delta G^\ddagger$  = 14 kcal mol<sup>-1</sup> geschätzt. Dieser Wert ist dem des Monomers **1** sehr ähnlich.<sup>[9b]</sup> Bezüglich der Biphenyl-Einheit kann von einer freien Rotation um die Ar-Ar-Bindung ausgegangen werden und von einer geringen Abweichung von der Coplanarität. Dies läßt eine *syn*- oder eine *anti*-Orientierung der Calix[4]aren-Einheiten zu (Abb. 1). Kraftfeld-Rechnungen (MM2 und MM3) ergaben sehr ähnliche Energiewerte der beiden Geometrien, wobei die für die *anti*-Form etwas niedriger lagen. Die *syn*- und *anti*-Formen von Bicalix[4]aren **2** sollten daher in Lösung im Gleichgewicht vorliegen (Abb. 1).

Den definitiven Beweis für die Struktur von **2** erhielten wir durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.<sup>[11]</sup> Im Kristall ähnelt die in Abbildung 2 gezeigte Molekülgestalt zwei durch die Ar-Ar-Bindung (1.50(1) Å) miteinander verbundenen Schalen, deren Hohlräume sich auf entgegengesetzten Seiten befinden. Die Schalenböden werden von je vier Hydroxy-

[\*] Dr. P. Neri, Dr. A. Bottino, Dr. F. Cunsolo, Prof. Dr. M. Piattelli  
 Istituto per lo Studio delle Sostanze Naturali di Interesse Alimentare  
 e Chimico-Farmaceutico  
 Consiglio Nazionale delle Ricerche  
 Via del Santuario 110, I-95028 Valverde, CT (Italien)  
 Telefax: Int. + 95/7212141  
 E-mail: neri@issn.ct.cnr.it

Dr. E. Gavuzzo  
 Istituto di Strutturistica Chimica „G. Giacomello“  
 Consiglio Nazionale delle Ricerche  
 Area della Ricerca di Roma, Montelibretti, RM (Italien)

[\*\*] Wir danken R. Rapisardi (ICTMP-CNR, Catania) für die FAB-MS-Messungen und Dr. G. Chessari (Universität Sheffield) für die Auswertung der NMR-Titrationsdaten. Die oben genannten Institute sind dem Istituto Nazionale di Coordinamento per la Chimica dei Sistemi Biologici zugeordnet.