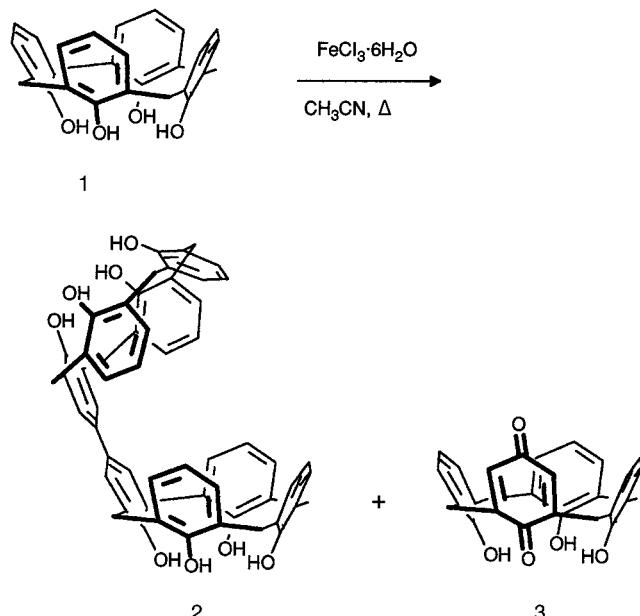


- Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [22] J. W. H. M. Uiterwijk, S. Harkema, B. W. Van der Waal, F. Göbel, H. T. M. Nibbeling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1983**, 1843.
- [23] D. L. Clark, 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. Madic, 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.



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

## 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 Strukturmotive verwendet, z.B. Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylketten, 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  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöstes **1** mit  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  versetzt und die dabei entstandene Suspension 4 h unter

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 Positionen-Fast-atom-bombardment(FAB)-Massenspektrum. In Übereinstimmung hiermit enthält das  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.<sup>[1]</sup> Die Konturen dieser Signale werden bei tiefer Temperatur schärfer, und aus der Koaleszenztemperatur wurde die Gibbs-Aktivierungsernergie für die *cone*  $\rightarrow$  *cone*-Umwandlung auf  $\Delta G^\ddagger = 14 \text{ kcal mol}^{-1}$  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-Titrationssdaten. Die oben genannten Institute sind dem Istituto Nazionale di Coordinamento per la Chimica dei Sistemi Biologici zugeordnet.

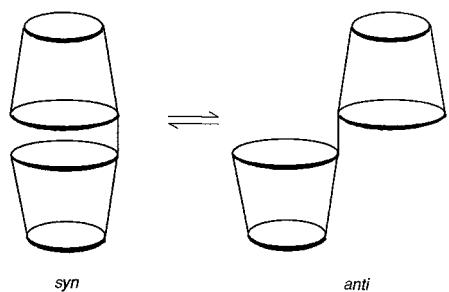


Abb. 1. Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Gleichgewichts zwischen der *syn*- und der *anti*-Konformation von **2** in Lösung.

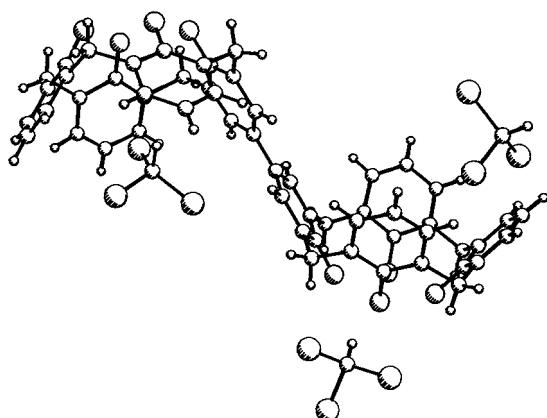


Abb. 2. Struktur von **2**·3CHCl<sub>3</sub> im Kristall (die H-, C-, O- und Cl-Atome sind als Kugeln zunehmender Größe dargestellt).

gruppen gebildet. Sie ergeben ein annähernd quadratisches Netz aus intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, wobei jede Hydroxygruppe in zwei Wasserstoffbrückenbindungen einmal als Donor und einmal als Acceptor fungiert. Die mittlere Länge der acht Wasserstoffbrückenbindungen beträgt 2.68 Å (Minimum 2.66(1), Maximum 2.69(1) Å). Die Winkel C-O···O betragen alle etwa 110°, und vermutlich liegen die Hydroxywasserstoffatome sowie eines der beiden einsamen Elektronenpaare der Sauerstoffatome nahezu in der Ebene der vier Sauerstoffatome einer Einheit. Die Winkel O···O···O betragen alle etwa 90°. Der Torsionswinkel zwischen den Areneringen der Biphenyl-Einheit beträgt 35(2)°, ein typischer Wert für Biphenyle mit geringer Konjugation der beiden Arenringe.<sup>[14]</sup> Die Neigungswinkel zwischen der gemittelten Ebene der vier Methylenkohlenstoffatome und den Ebenen der Phenolringe betragen in beiden Hälften 51.6–61.4°. Die Packung der Moleküle wird hauptsächlich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt, wobei der kürzeste Abstand mit 2.96(1) Å der zwischen den O(1)-Atomen zweier zentrosymmetrischer Moleküle ist. Im Kristall ist Chloroform enthalten, doch wegen Fehlordnung konnten nur drei Chloroformmoleküle identifiziert werden. Zwei sind in den Kapseln eingeschlossen, die von zwei entgegengesetzten Schalen einander gegenüberliegender zentrosymmetrischer Moleküle gebildet werden (Abb. 3), dieser Einschluß beruht hauptsächlich auf van-der-Waals-Wechselwirkungen. Das dritte Chloroformmolekül liegt außerhalb der Kapseln, wobei möglicherweise eine Wasserstoffbrückenbindung vom Chloroform-H-Atom zum Sauerstoffatom einer OH-Gruppe besteht (O···C = 3.30, O···H-C = 166.3°).

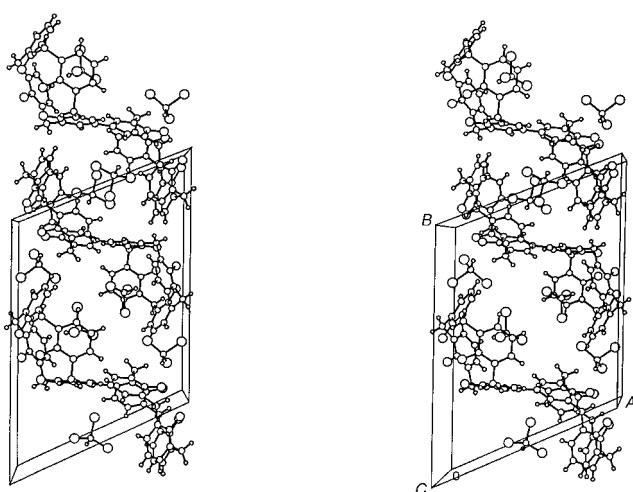
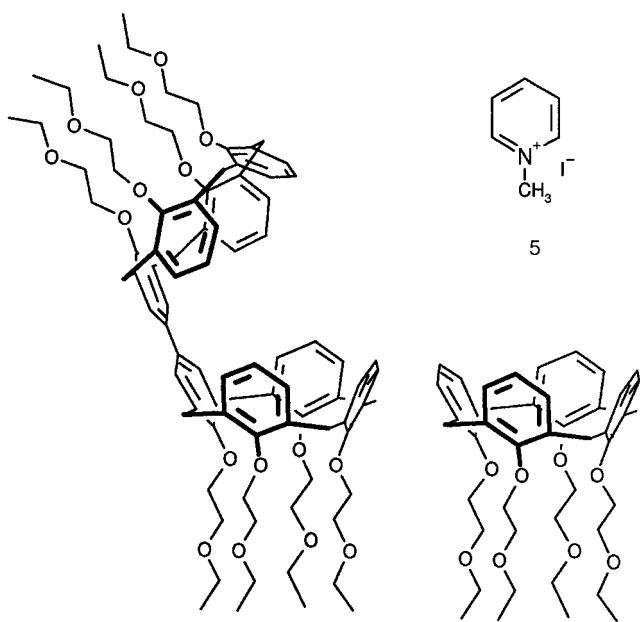


Abb. 3. Packung von **2** im Kristall, Blickrichtung längs der *c*-Achse.

Jeder Phenolring des Bicalix[4]arens **2** kann frei durch den 16gliedrigen Ring rotieren. Dies ermöglicht prinzipiell 21 Konformationen, abgesehen von enantiomeren Konformationen und *syn/anti*-Alternativen. Das Blockieren dieser Bewegung durch Alkylierung mit funktionellen Gruppen, die voluminöser als Ethylgruppen sind,<sup>[15]</sup> würde dann ebensoviele Atropisomere ergeben. Dies ist auf den ersten Blick eine beträchtliche Komplikation, macht aber gerade den Reiz des Bicalix[4]arens **2** aus, sofern man die für die Kontrolle der Stereochemie der Alkylierung geeigneten Bedingungen findet.

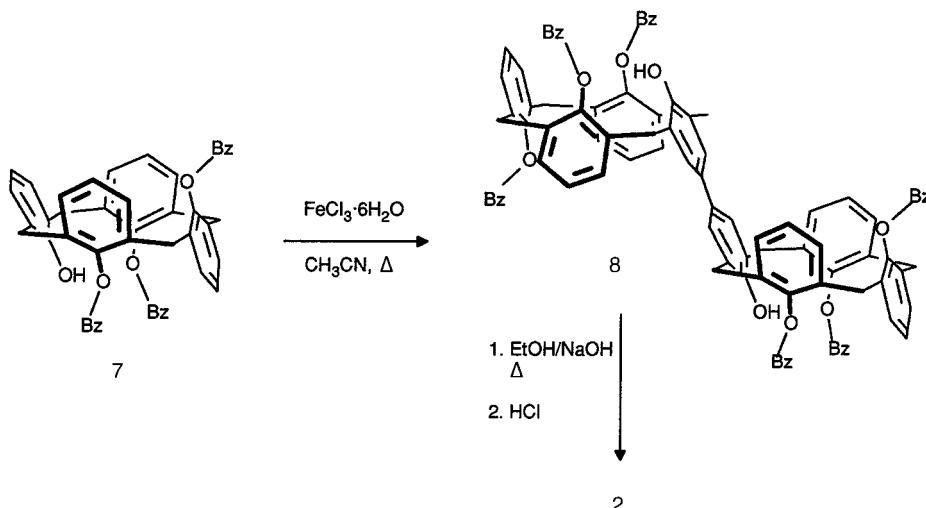
Um dies zu untersuchen, wurde **2** mit 2-(Ethoxy)ethylbromid in Gegenwart von NaH in DMF umgesetzt, Bedingungen, unter denen bevorzugt Alkylierungsprodukte in der *cone*-Konformation gebildet werden.<sup>[16]</sup> Hierbei wurde das in einer Doppel-*cone*-Konformation fixierte Octakis[2-(ethoxy)ethoxy]-Derivat **4** in guter Ausbeute (55 %) und hoher Stereoselektivität erhalten.



4

6

Die Struktur von **2** in der *syn*-Konformation legt die Möglichkeit einer Kooperation der beiden schalenförmigen Bindungsstellen zur Komplexierung von Molekülen einer Gastverbindung im Calixarenhohlraum nahe. Natürlich erscheint eine konformativ blockierte Doppelschale wie **4** dafür besonders geeignet. <sup>1</sup>H-NMR-Experimente ergaben, daß **4** das *N*-Methylpyridiniumkation **5** (Genion Iodid) einschließen kann (Abb. 4). Auf der Grundlage einer NMR-Titration<sup>[17a]</sup> wurde die Assoziationskonstante auf  $153\text{ M}^{-1}$  geschätzt. Ein Vergleich mit dem Wert von  $6\text{ M}^{-1}$  für die Referenzverbindung Tetrakis[2-(ethoxy)-



Schema 2. Verbessertes Syntheseverfahren für **2** durch oxidative Kupplung zweier Moleküle von **7**.

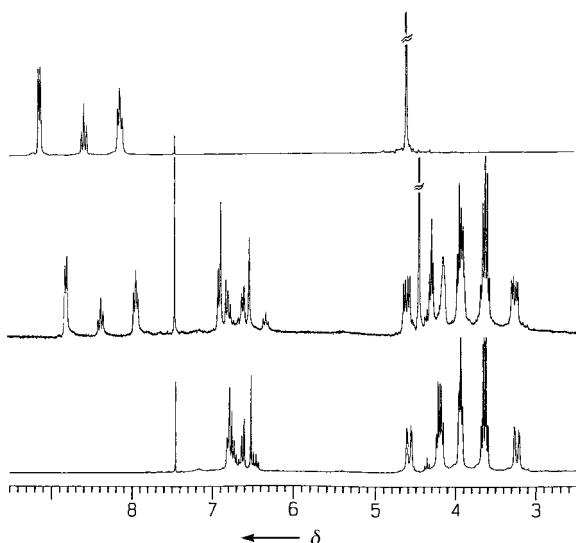


Abb. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (250 MHz, 295 K,  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$  5/1) von **4** (unten), *N*-Methylpyridiniumiodid **5** (oben) und einem Gemisch aus beiden (Mitte).

ethoxy]calix[4]aren **6**<sup>[16]</sup> lässt die Kooperation der beiden Hälften beim Einschluß des Kations erkennen.<sup>[17b]</sup>

Die besonderen Strukturmerkmale von 5,5'-Bicalix[4]aren **2** und seine enormes stereochemisches Potential machen diese Verbindung zu einem interessanten neuen Baustein in der Wirt-Gast- und Supramolekularen Chemie. Um größere Mengen der Verbindung verfügbar zu machen, war aber eine Verbesserung der Synthese notwendig. Weil die direkte Verknüpfung zweier Moleküle von **1** hauptsächlich durch konkurrierende Polymerisation und/oder Polyoxidation beeinträchtigt wird, schlügen wir einen indirekten Weg zu **2** ein, ausgehend von einem Calix[4]aren mit nur einer freien OH-Gruppe. Dazu führten wir eine oxidative Kupplung mit dem von Gutsche et al. beschriebenen, einfach zugänglichen Tribenzoat **7**<sup>[9a,18]</sup> mit  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durch, wobei wir das dimere Hexabzenoat **8** erhielten (Schema 2). Die alkalische Hydrolyse von **8** lieferte 5,5'-Bicalixaren **2** in 55–60% Gesamtausbeute. Der Weg zu einer umfassenden Untersu-

chung des Potentials von Bicalixaren-Bausteinen in der Supramolekularen Chemie ist damit frei. Zur Zeit untersuchen wir eine Erweiterung dieses Ansatzes unter Verwendung unterschiedlicher Kupplungsbedingungen,<sup>[19]</sup> die zu einer Reihe interessant aufgebauter *para-para*-Oligocalixarene führen könnten.

### Experimentelles

Synthese von **2**. Eine Suspension von 1.5 g (2.04 mmol) **7** und 1.10 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4.07 mmol) in 30 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach 1.5 h wurde weiteres  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.10 g, 4.07 mmol) zugegeben. Dies wurde mehrmals wiederholt, bis sich die Ausgangsverbindung nach DC-Kontrolle vollständig umgesetzt hatte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 3N HCl versetzt und der Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde in EtOH (85 mL) suspendiert und das Gemisch nach Zugabe von 15proz. NaOH (13 mL) 7 h unter Rückfluß erhitzt. Die größte Menge an EtOH wurde anschließend im Vakuum entfernt. Die hierbei entstandene Suspension wurde mit 1N HCl neutralisiert und der erhaltene Feststoff abfiltriert. Der Filterrückstand wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, danach wurde erneut filtriert, um kleine Mengen unlöslicher Bestandteile zu entfernen. Nach einer Flash-Chromatographie an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ , 1/1) wurde **2** erhalten (0.47 g, 55%). Schmp: >360 °C; <sup>1</sup>H-NMR (250.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 350 K):  $\delta = 3.71, 3.76$  (2 × s, je 8 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 6.43 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, ArH), 6.47 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4 H, ArH), 6.69–6.80 (m, 12 H, ArH), 6.87 (s, 4 H, Ar-ArH), 10.01 (br. s, 8 H, OH); <sup>1</sup>H-NMR (250.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K; Teilspektrum):  $\delta = 3.26, 4.22$  (2 × br. AX, je 8 H, ArCH<sub>2</sub>Ar); <sup>1</sup>H-NMR (250.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 250 K; Teilspektrum):  $\delta = 3.55/4.26$  (AX,  $J = 13.7$  Hz, 8 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.57/4.26 (AX,  $J = 13.7$  Hz, 8 H, ArCH<sub>2</sub>Ar); <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 31.7, 31.8$  (t, ArCH<sub>2</sub>Ar), 122.2, 122.3, 127.8 (d, C<sub>Ar</sub>H), 128.0, 128.1, 128.2 (s, C<sub>Ar</sub>CH<sub>2</sub>), 128.9(2 × C), 129.1 (d, C<sub>Ar</sub>H), 135.3 (s, C<sub>Ar</sub>—C<sub>Ar</sub>), 148.0, 148.7, 148.8 (s, C<sub>Ar</sub>OH); Positionen-FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol(NBA)-Matrix): *m/z*: 847 [ $M^+ + \text{H}$ ].

**4:** <sup>1</sup>H-NMR (250.13 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K):  $\delta = 1.17$  (t,  $J = 5.7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 (t,  $J = 6.2$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.18/4.71 (AX,  $J = 13.3$  Hz, 8 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.25/4.75 (AX,  $J = 13.5$  Hz, 8 H, ArCH<sub>2</sub>Ar), 3.37–3.49 (m, 16 H, OCH<sub>2</sub>), 3.79 (t,  $J = 5.5$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.88 (q,  $J = 5.7$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.15 (t,  $J = 5.5$  Hz, 8 H, ArOCH<sub>2</sub>), 4.27 (t,  $J = 5.6$  Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 4.28 (t,  $J = 5.8$  Hz, 4 H, ArOCH<sub>2</sub>), 6.63–6.84 (m, 18 H, ArH), 7.08 (s, 4 H, Ar-ArH); <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta = 15.3$  (q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 30.8, 31.0 (t, ArCH<sub>2</sub>Ar), 66.4, 69.7, 73.0, 73.2 (t, OCH<sub>2</sub>), 122.3, 126.7, 128.1 (d, C<sub>Ar</sub>H), 134.8 (s, C<sub>Ar</sub>CH<sub>2</sub>), 135.1 (s, C<sub>Ar</sub>—C<sub>Ar</sub>), 155.5, 156.2, 156.4 (s, C<sub>Ar</sub>O); Positionen-FAB-MS (NBA): *m/z*: 1425 [ $M^+ + \text{H}$ ].

Eingegangen am 23. Juli 1997 [Z 10724]

**Stichwörter:** Biphenyle · Calixarene · Makrocyclen · Stereochemie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] Eine Übersicht über Calixarene: V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713.
- [2] Eine Übersicht über Doppelcalixarene: Z. Asfari, J. Weiss, J. Vicens, *Synlett* **1993**, 719.
- [3] Einige Ausnahmen sind die an einer ArCH<sub>2</sub>Ar-Gruppe verbrückten Doppelcalixarene: a) O. Aleksik, S. E. Biali, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5670; b) *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 60.
- [4] Ein Spezialfall für Mehrfachcalixarene sind die „anellierten“ Calixarene von Böhmer et al., bei denen sich die beiden Makrocyclen zwei benachbarte Phenolringe teilen: V. Böhmer, R. Dörrnbecher, M. Frings, M. Heydenreich, D. de Paoli, W. Vogt, G. Ferguson, I. Thondorf, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 549.
- [5] Neuere Beispiele, die in Lit.<sup>[1,2]</sup> nicht enthalten sind: O. Struck, L. A. J. Chrisstoffels, R. J. W. Lugtenberg, W. Verboom, G. J. van Hummel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2487; J. A. Perez-Adelmar, H. Abraham, C. Sanchez, K. Rissanen, P. Prados, J. de Mendoza, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1009; M. A. McKervey, M. Pitarch, *Chem. Commun.* **1996**, 1689; A. Siepen, A. Zett, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1996**, 757; P. Lhotak, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 645; P. Lhotak, M. Kawaguchi, A. Ikeda, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12399; A. Arduini, S. Fanni, G. Manfredi, A. Pochini, R. Ungaro, A. R. Sicuri, F. Uguzzoli, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1448; F. Ohseto, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1103; H. Ross, U. Lüning, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2555.
- [6] Der kürzeste bisher verwendete Spacer ist eine CH<sub>2</sub>-Gruppe: K. Araki, K. Hisaichi, T. Kanai, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1995**, 569.
- [7] Die para-Positionen (upper rim) eines Calixarens werden üblicherweise als „Kopf“, die OH-Gruppen (lower rim) als „Schwanz“ bezeichnet: W. Wasikiewicz, G. Rokicki, J. Kielkiewicz, V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 214.
- [8] Der vollständige IUPAC-Name dieser Verbindung lautet: 5,5'-Bicalix[4]aren-25,25',26,26',27,27',28,28'-octol.
- [9] a) C. D. Gutsche, L.-G. Lin, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1633; b) C. D. Gutsche, L. J. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6052.
- [10] R. Pummerer, E. Prell, A. Rieche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1926**, *59*, 2159.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2**: C<sub>56</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub> · 3CHCl<sub>3</sub>, *M<sub>f</sub>* = 1205.11, triklin, Raumgruppe *P*̄1 (Nr. 2), *a* = 15.389(3), *b* = 19.630(4), *c* = 10.790(2) Å,  $\alpha$  = 90.45(2),  $\beta$  = 108.78(1),  $\gamma$  = 67.71(1) $^\circ$ , *V* = 2831(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.41 g cm<sup>-3</sup>, farblose Kristalle aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH, Kristallabmessungen 0.25 × 0.30 × 0.45 mm<sup>3</sup>,  $\theta$ -2θ-Scan ( $2\theta_{\text{max.}}$  = 124.2 $^\circ$ ), *F*(000) = 1240, Raumtemperatur, 9285 gemessene Reflexe, davon 8908 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.068), Datensammlung auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung und 12-kW-Generator mit rotierender Anode. Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptionskorrektur (auf der Grundlage azimutaler Scans einiger Reflexe) wurden durchgeführt,  $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha})$  = 45.27 cm<sup>-1</sup>, keine Korrektur bezüglich des Intensitätsabfalls. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit dem Programm SIR 92<sup>[12]</sup> gelöst. Nicht-H-Atome wurden anisotrop<sup>[13]</sup> verfeinert außer bei einem Lösungsmittelmolekül (wegen Fehlordnung). Alle H-Atome (außer OH) wurden geometrisch positioniert (riding model). Die letzte Verfeinerung wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren durchgeführt auf der Grundlage von 4189 beobachteten Reflexen mit *F*<sub>0</sub> > 10 σ(*F*<sub>0</sub>) und 665 variablen Parametern. *R* = 0.117, *R*<sub>w</sub> = 0.121, *w* = (sin θ/λ)<sup>2</sup>, *S* = 1.38. Maximaler und minimaler Peak des endgültigen Fourier-Differenzdiagramms: 2.20 bzw. -1.03 e Å<sup>-3</sup>; diese Restelektronendichte konnte keiner chemischen Einheit zugeordnet werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100536“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [13] M. Camalli, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 861.
- [14] E. G. Boonstra, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 816.
- [15] K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4955.
- [16] J.-D. van Loon, J. F. Heida, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 353.
- [17] a) Die NMR-Titrationen (250 MHz, 295 K) wurden in CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN (5/1) durchgeführt. Die Assoziationskonstanten wurden durch nicht-lineare Regression ermittelt auf der Grundlage der konzentrations-abhängigen Änderungen der chemischen Verschiebungen der NMe-Gruppe bei gleichbleibender Konzentration des Wirtmoleküls (**4** oder **6**). b) Eine ähnliche Kooperation bei der Komplexierung von N-Methylpyridiniumiodid stellten Shinkai et al. bei einem CH<sub>2</sub>-verbrückten Doppelcalix[4]aren fest.<sup>[6]</sup>
- [18] Zur Zuordnung der „up-down-up“-Struktur von **7**: C.-M. Shu, W.-C. Liu, M.-C. Ku, F.-S. Tang, M.-L. Yeh, L.-G. Lin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3730.
- [19] Weitere Beispiele für Biaryl kupplungen: M. Larsen, M. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4171; S. Zhang, D. Zhang, L. S. Liebeskind, *ibid.* **1997**, *62*, 2312; N. G. Andersen, S. P. Maddaford, B. A. Keay, *ibid.* **1996**, *61*, 9556; N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; G. Sartori, R. Maggi, F. Bigi, M. Grandi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3701; D. A. Whiting in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 659; J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508; E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340.

## Durch Lanthanoidionen vermittelte Synthese eines inerten metallhaltigen neunzähnigen Tripod-Rezeptors via Selbstorganisation\*\*

Stéphane Rigault, Claude Piguet,\*  
Gérald Bernardinelli und Gérard Hopfgartner

Für die neuartigen, faszinierenden Anwendungen von Lanthanoiden, die in Form von Ln<sup>III</sup>-Komplexen als Kontrastreagenten für die Kernspintomographie, als Lumineszenzfarbstoffe für Fluorimmunoassays und als Katalysatoren zur selektiven Spaltung von RNA und DNA dienen, muß die Koordinationssphäre des Metallions zur Verstärkung spezifischer struktureller und elektronischer Eigenschaften genau eingestellt werden können.<sup>[1]</sup> Die Entwicklung maßgeschneideter Rezeptoren für Ln<sup>III</sup>-Ionen ist für Synthetiker nach wie

[\*] Dr. C. Piguet, S. Rigault

Department of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry  
University of Geneva  
30 quai E. Ansermet, 1211 Geneva 4 (Schweiz)  
Telefax: Int. +4122/702-6069  
E-mail: Claude.Piguet@chiam.unige.ch

Dr. G. Bernardinelli  
Laboratory of X-ray Crystallography  
24 quai E. Ansermet, 1211 Geneva 4 (Schweiz)

Dr. G. Hopfgartner  
Pharmaceuticals Division, Department of Drug Metabolism and Kinetics  
F. Hoffmann-La Roche  
4070 Basel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und vom Werner-Fonds unterstützt.