

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

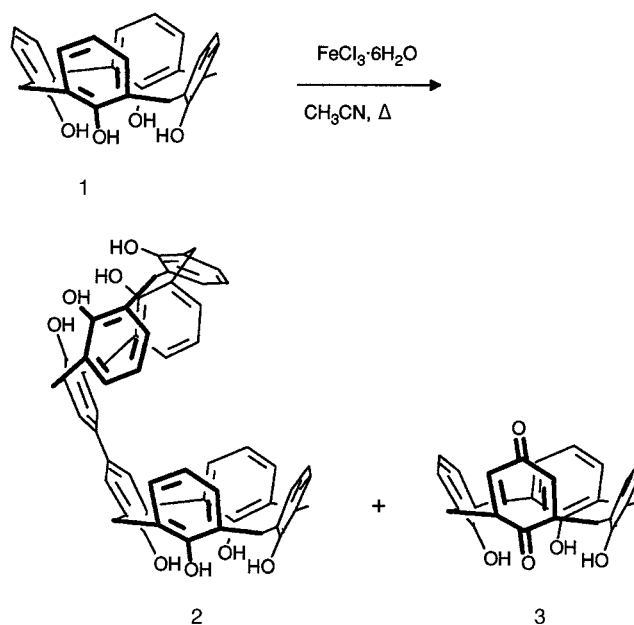
- [22] J. W. H. M. Uiterwijk, S. Harkema, B. W. Van der Waal, F. Göbel, H. T. M. Nibbeling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1983**, 1843.
 [23] D. L. Clark, S. D. Conradson, S. A. Ekberg, N. J. Hess, M. P. Neu, P. D. Palmer, W. Runde, C. D. Tait, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2089.
 [24] J.-M. 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,^[1] bei deren Wirt-Gast-Chemie Phänomene wie Allosterie und Kooperativität von großer Bedeutung sind.^[2] In diesen Verbindungen sind zwei (oder mehrere) Calixaren-Einheiten am „upper rim“ oder „lower rim“^[3, 4] 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.^[1, 2, 5] Soweit uns bekannt, wurde jedoch noch nicht über die direkte (brückenlose) Verknüpfung von Calixarenen berichtet.^[6] Wir beschreiben hier die Synthese, die Struktur im Kristall und Derivatisierungen des ersten Doppelcalixarens vom „Kopf-Kopf“-Typ^[7] mit direkter *para-para*-Verknüpfung, 5,5'-Bicalix[4]aren **2**.^[8]

Die Verknüpfung von zwei Calix[4]aren-Einheiten wurde durch die oxidative Kupplung zweier Moleküle *p*-H-Calix[4]aren **1**^[9a] erreicht unter Bedingungen ähnlich denen der klassischen Pummerer-Binaphtholsynthese^[10] (Schema 1). Dazu wurde in heißem CH₃CN gelöstes **1** mit FeCl₃·6H₂O 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 ¹³C-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 ¹H-NMR-Spektrum.^[1] Die Konturen dieser Signale werden bei tiefer Temperatur schärfer, und aus der Koaleszenztemperatur wurde die Gibbs-Aktivierungsenergie für die *cone* → *cone*-Umwandlung auf $\Delta G^\ddagger = 14 \text{ kcal mol}^{-1}$ geschätzt. Dieser Wert ist dem des Monomers **1** sehr ähnlich.^[9b] 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.^[11] 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.

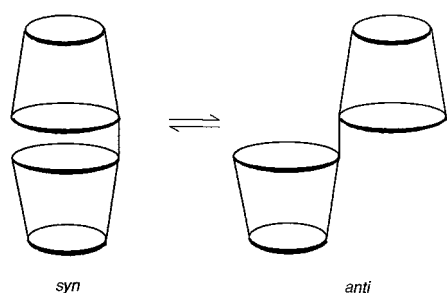


Abb. 1. Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Gleichgewichts zwischen der *syn*- und der *anti*-Konformation von **2** in Lösung.

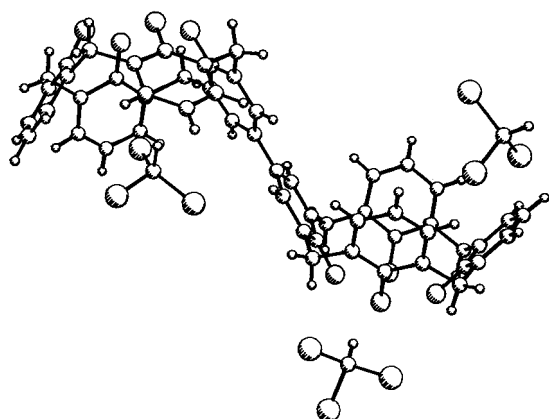


Abb. 2. Struktur von **2** · 3 CHCl₃ im Kristall (die H-, C-, O- und Cl-Atome sind als Kugeln zunehmender Größe dargestellt).

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 Arenringen der Biphenyl-Einheit beträgt 35(2)°, ein typischer Wert für Biphenyle mit geringer Konjugation der beiden Arenringe.^[14] 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°).

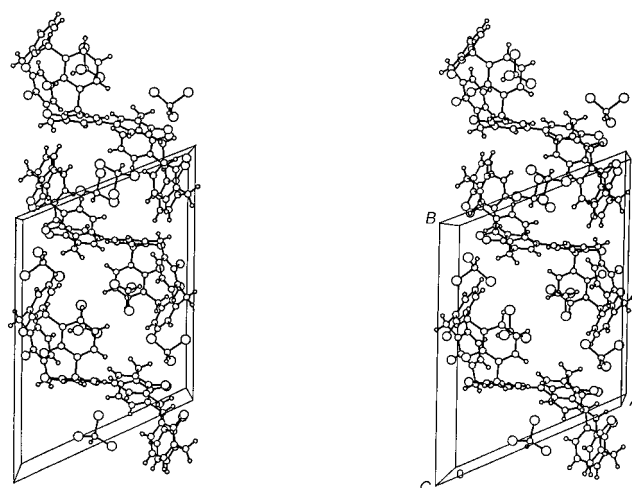
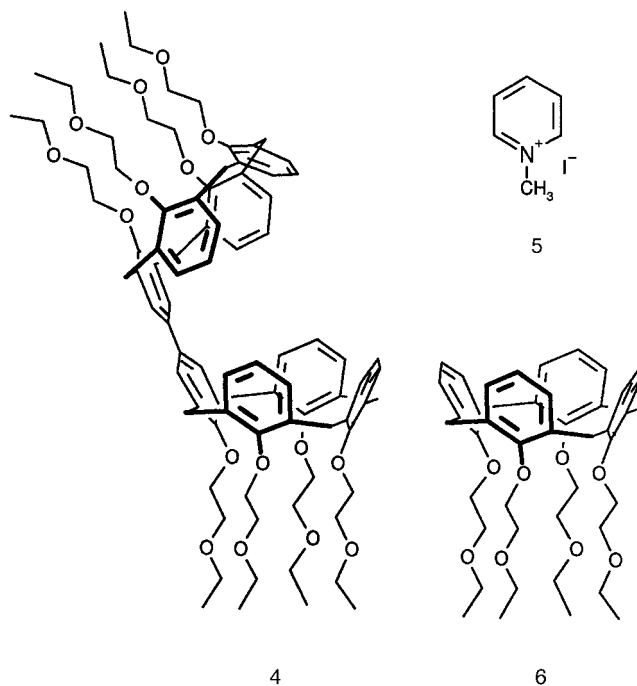


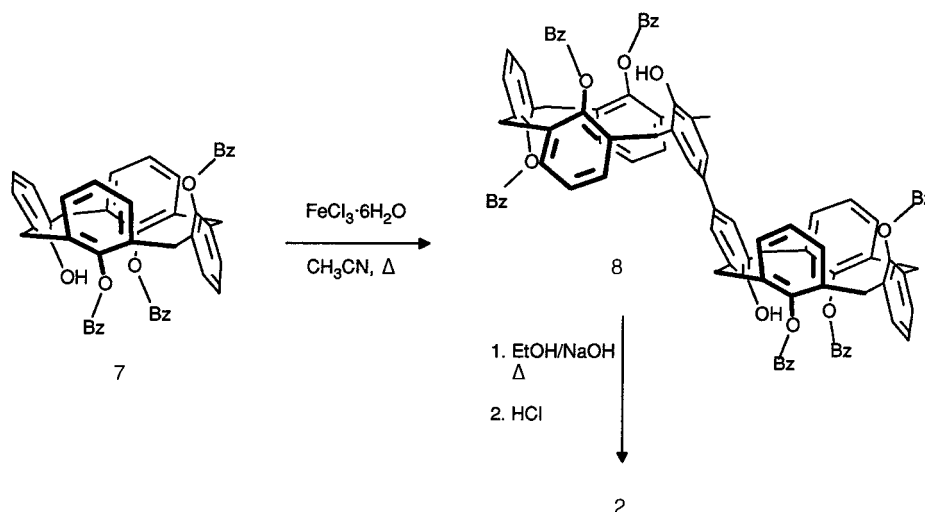
Abb. 3. Packung von **2** im Kristall, Blickrichtung längs der *c*-Achse.

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,^[15] würde dann ebenso viele 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.^[16] Hierbei wurde das in einer Doppel-*cone*-Konformation fixierte Octakis[2-(ethoxy)ethoxy]-Derivat **4** in guter Ausbeute (55 %) und hoher Stereoselektivität erhalten.



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. ^1H -NMR-Experimente ergaben, daß **4** das *N*-Methylpyridiniumkation **5** (Gegenion Iodid) einschließen kann (Abb. 4). Auf der Grundlage einer NMR-Titration^[17a] wurde die Assoziationskonstante auf 153 M^{-1} geschätzt. Ein Vergleich mit dem Wert von 6 M^{-1} für die Referenzverbindung Tetrakis[2-(ethoxy)-



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

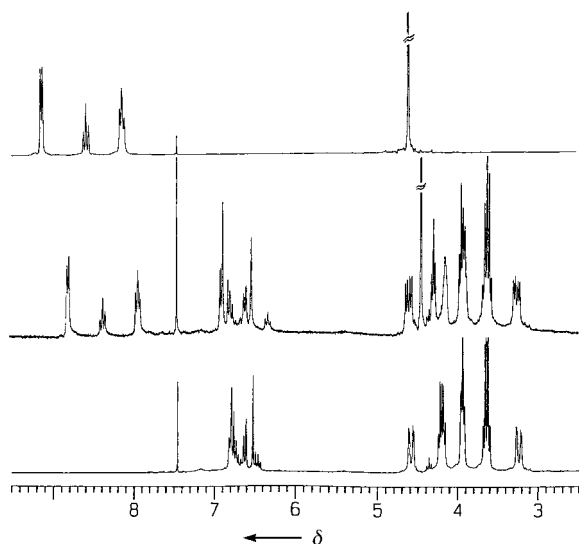


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektren (250 MHz, 295 K, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ 5/1) von **4** (unten), *N*-Methylpyridiniumiodid **5** (oben) und einem Gemisch aus beiden (Mitte).

ethoxy]calix[4]aren **6**^[16] läßt die Kooperation der beiden Hälften beim Einschluß des Kations erkennen.^[17b]

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, schlugen 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**^[9a,18] mit $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch, wobei wir das dimere Hexabenzot **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,^[19] 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 CH_3CN 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 3 N 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 1 N HCl neutralisiert und der erhaltene Feststoff abfiltriert. Der Filtrerrückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst, danach wurde erneut filtriert, um kleine Mengen unlöslicher Bestandteile zu entfernen. Nach einer Flash-Chromatographie an Kieselgel (CH_2Cl_2 /Petrolether, 1/1) wurde **2** erhalten (0.47 g, 55%). Schmp: $>360^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (250.13 MHz, C_6D_6 , 350 K): $\delta = 3.71, 3.76$ (2 \times s, je 8H, ArCH_2Ar), 6.43 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, ArH), 6.47 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, ArH), 6.69–6.80 (m, 12H, ArH), 6.87 (s, 4H, Ar–ArH), 10.01 (br.s, 8H, OH); ^1H -NMR (250.13 MHz, C_6D_6 , 295 K; Teilspektrum): $\delta = 3.26, 4.22$ (2 \times br. AX, je 8H, ArCH_2Ar); ^1H -NMR (250.13 MHz, CDCl_3 , 250 K; Teilspektrum): $\delta = 3.55/4.26$ (AX, $J = 13.7$ Hz, 8H, ArCH_2Ar), 3.57/4.26 (AX, $J = 13.7$ Hz, 8H, ArCH_2Ar); ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 31.7, 31.8$ (t, ArCH_2Ar), 122.2, 122.3, 127.8 (d, C_{ArH}), 128.0, 128.1, 128.2 (s, C_{ArCH_2}), 128.9 (2 \times , C), 129.1 (d, C_{ArH}), 135.3 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 148.0, 148.7, 148.8 (s, C_{ArOH}); Positivionen-FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol(NBA)-Matrix): m/z : 847 [$M^+ + \text{H}$].

4: ^1H -NMR (250.13 MHz, C_6D_6 , 295 K): $\delta = 1.17$ (t, $J = 5.7$ Hz, 12H, CH_3), 1.18 (t, $J = 6.2$ Hz, 12H, CH_3), 3.18/4.71 (AX, $J = 13.3$ Hz, 8H, ArCH_2Ar), 3.25/4.75 (AX, $J = 13.5$ Hz, 8H, ArCH_2Ar), 3.37–3.49 (m, 16H, OCH_2), 3.79 (t, $J = 5.5$ Hz, 8H, CH_2CH_2), 3.88 (q, $J = 5.7$ Hz, 8H, CH_2CH_3), 4.15 (t, $J = 5.5$ Hz, 8H, ArOCH_2), 4.27 (t, $J = 5.6$ Hz, 4H, ArOCH_2), 4.28 (t, $J = 5.8$ Hz, 4H, ArOCH_2), 6.63–6.84 (m, 18H, ArH), 7.08 (s, 4H, Ar–ArH); ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = 15.3$ (q, OCH_2CH_3), 30.8, 31.0 (t, ArCH_2Ar), 66.4, 69.7, 73.0, 73.2 (t, OCH_2), 122.3, 126.7, 128.1 (d, C_{ArH}), 134.8 (s, C_{ArCH_2}), 135.1 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 155.5, 156.2, 156.4 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$); Positivionen-FAB-MS (NBA): m/z : 1425 [$M^+ + \text{H}$].

Eingegangen am 23. Juli 1997 [Z10724]

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_2Ar -Gruppe verbrückten Doppelcalixarene: a) O. Aleksuk, 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. Dörrenbächer, 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.^[1,2] 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_2 -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**: $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{O}_8 \cdot 3\text{CHCl}_3$, $M_r = 1205.11$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 15.389(3)$, $b = 19.630(4)$, $c = 10.790(2)$ Å, $\alpha = 90.45(2)$, $\beta = 108.78(1)$, $\gamma = 67.71(1)^\circ$, $V = 2831(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.41$ g cm⁻³, farblose Kristalle aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, Kristallabmessungen $0.25 \times 0.30 \times 0.45$ mm³, θ -2 θ -Scan ($2\theta_{\text{max}} = 124.2^\circ$), $F(000) = 1240$, Raumtemperatur. 9285 gemessene Reflexe, davon 8908 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.068$), Datensammlung auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung und 12-kW-Generator mit rotierender Anode. Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptionskorrektur (auf der Grundlage azimuthaler Scans einiger Reflexe) wurden durchgeführt, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 45.27$ cm⁻¹, keine Korrektur bezüglich des Intensitätsabfalls. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit dem Programm SIR 92^[12] gelöst. Nicht-H-Atome wurden anisotrop^[13] verfeinert außer bei einem Lösungsmittelmolekül (wegen Fehlordnung). Alle H-Atome (außer OH) wurden geometrisch positioniert (riding model). Die letzte Verfeinerung wurde nach dem Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren durchgeführt auf der Grundlage von 4189 beobachteten Reflexen mit $F_o > 10 \sigma(F_o)$ und 665 variablen Parametern. $R = 0.117$, $R_w = 0.121$, $w = (\sin \theta / \lambda)^2$, $S = 1.38$. Maximaler und minimaler Peak des endgültigen Fourier-Differenzdiagramms: 2.20 bzw. -1.03 e Å⁻³; diese Reste elektronendichte konnte keiner chemischen Einheit zugeordnet werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) 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 $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (5/1) durchgeführt. Die Assoziationskonstanten wurden durch nicht-lineare Regression ermittelt auf der Grundlage der konzentrationsabhängigen Änderungen der chemischen Verschiebungen der NMe-Gruppe bei gleichbleibender Konzentration des Wirtmoleküls (4 oder 6). b) Eine ähnliche Kooperation bei der Komplexbildung von N-Methylpyridiniumiodid stellten Shinkai et al. bei einem CH_2 -verbrückten Doppelcalix[4]aren fest.^[6]
- [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 Biarylkupplungen: 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 neunzähligen 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^{III} -Komplexen als Kontrastreagentien 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.^[1] Die Entwicklung maßgeschneiderter Rezeptoren für Ln^{III} -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.