

Schema 5. Unempfindlichkeit des Push-Pull-Prozesses gegenüber sterischer Hinderung.

dern. Sie bewirken nebeneinander Push- (elektrofuge) und Pull- (nucleofuge) Effekte, jedoch mit unterschiedlichen Anteilen. Häufig herrscht eines dieser Merkmale deutlich vor, aber manchmal halten sich beide annähernd die Waage, wie dies bei der 2,10-Dihalogenbornan-Camphen-Umlagerung der Fall zu sein scheint.

Eingegangen am 29. Mai 1998 [Z11919]

**Stichwörter:** Eliminierungen • Fragmentierungen • Reaktionsmechanismen • Umlagerungen • Zwischenstufen

- [1] J. F. Bunnett, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 731–741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 225–235; J. Sicher, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 177–191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 200–214; M. Schlosser, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952-, Vol. 5/1b, S. 9–44.
- [2] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–853; M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 859–875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 761–775.
- [3] J. Feuer, W. C. Herndon, L. H. Hall, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2575–2582; N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5624–5632; K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 361–369; I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York **1976**; I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1990**; K. Fukui, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 852–861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 801–809.
- [4] M. Geisel, C. A. Grob, R. A. Wohl, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2206–2215; C. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1–14; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 1–15; C. A. Grob, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 543–554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 535–546.
- [5] L. Garanszegi, M. Schlosser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 77–82.
- [6] Zur Reversibilität des Ringschlusses von 5-Hexenyl- zu Cyclopentylmethyl-Metallverbindungen siehe: A. Maercker, R. Geuß, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 773–797; siehe auch: M. Newcomb, M. T. Burchill, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4867–4870; W. H. Bailey, L. M. J. Zarcone, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4425–4426.
- [7] M. Schlosser in *Organometallics in Synthesis: A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Chichester, **1994**, S. 28–29.

- [8] *Molecular Rearrangements*, Vol. 1 und 2 (Hrsg.: P. DeMayo), Wiley, New York, **1963** und **1964**; L. M. Harwood, *Polar Rearrangements*, University Press, Oxford, **1992**.
- [9] R. Howe, E. C. Friedrich, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 378–381.
- [10] J. A. Berson, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 765–777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 779–791; J. A. Berson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1977**, *28*, 111–132.
- [11] G. D. Hartmann, T. G. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6147–6151.
- [12] D. Lenoir, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2055–2072.

## Synthese und Struktur der ersten terminalen Borylenkomplexe\*\*

Holger Braunschweig,\* Carsten Kollann und Ulli Englert

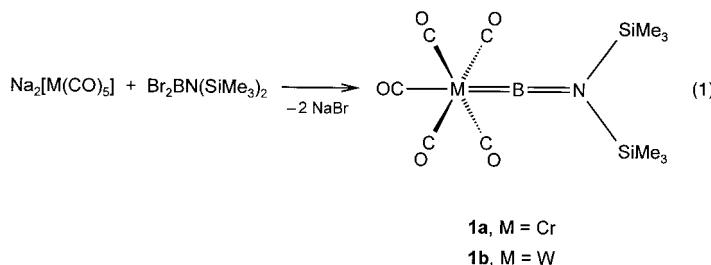
Seit Beginn der neunziger Jahre wurde eine neue Klasse von Übergangsmetallverbindungen etabliert, in denen ein dreifach koordiniertes Boratom über Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen an das Metallzentrum gebunden ist.<sup>[1]</sup> Während eine große Zahl von strukturell charakterisierten Borylkomplexen bekannt ist, die sich mehrheitlich von Catechol-<sup>[2a–g]</sup> und Aminoboranen<sup>[3a–c]</sup> ableiten, gibt es nur wenige Beispiele für Verbindungen mit einem verbrückenden Borylenliganden wie  $[(\mu\text{-BR})\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  und  $[(\mu\text{-BN}(\text{SiMe}_3)_2)\{\mu\text{-CO}\}\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\}_2]$ .<sup>[4a–c, 3c]</sup> Die Koordination des Borylenliganden BR an ein einzelnes Metallzentrum führt zu terminalen Borylenkomplexen mit zweifach koordiniertem Boratom.<sup>[18]</sup>

Als erste dieser Verbindungen wurde der Boryleneisenkomplex  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{BNMe}_2)]$  beschrieben, dessen Struktur aus IR- und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen Daten sowie aus den Ergebnissen der Elementaranalyse abgeleitet wurde.<sup>[5]</sup> Die angegebene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von  $\delta = -18$  steht jedoch im deutlichen Unterschied sowohl zu den Signalen der in diesem Artikel beschriebenen Verbindungen als auch zur chemischen Verschiebung von  $\delta = 88.2$ , die für den Boryleneisenkomplex  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2)]$  gemessen wurde.<sup>[6]</sup> Offensichtlich hat der 1970 beschriebene Eisenkomplex eine Struktur, die keine Eisen-Borylen-Einheit aufweist.

Die Borylenkomplexe  $[(\text{CO})_5\text{M}\{\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2\}]$  **1a**, **b** ( $\text{M} = \text{Cr}$  bzw.  $\text{W}$ ) werden gemäß Gleichung (1) in Ausbeuten von ca. 30% als hellbraune kristalline Feststoffe erhalten. Beide Produkte sind bemerkenswert stabil, da sie in fester Form ebenso wie in Lösung bei Raumtemperatur auch nach mehreren Tagen keine Anzeichen von Zersetzung zeigen und im kristallinen Zustand sogar eine Stunde an Luft gehandhabt werden können.

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Braunschweig, Dipl.-Chem. C. Kollann, Priv.-Doz. Dr. U. Englert  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Templergraben 55, D-52056 Aachen  
Fax: (+49) 241-888-8288  
E-mail: holger.braunschweig@ac.rwth-aachen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Die Konstitution von **1a** und **1b** in Lösung ergibt sich aus den NMR- und IR-Spektren. Während im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß ein scharfes Singulett für die Protonen der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen enthalten ist, weist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum neben einem Signal für die Methylgruppen des  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten zwei Signale im Verhältnis 1:4 für den axialen und die äquatorialen Carbonylliganden auf. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale sind mit  $\delta = 92.3$  (**1a**) und  $\delta = 86.6$  (**1b**) im Vergleich zu denen bekannter aminosubstituierter Borylkomplexe deutlich zu tiefem Feld verschoben und liegen somit in der Nähe des Bereichs, der für verbrückte aminosubstituierte Borylenkomplexe charakteristisch ist. Die IR-Spektren dieser oktaedrischen Komplexe enthalten für die Carbonylgruppen die erwarteten drei Banden, die im Vergleich zu denen der entsprechenden Vinylidenkomplexe zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind.<sup>[7]</sup>

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **1b** (Abb. 1) zeigen, daß das Molekül im kristallinen Zustand  $C_1$ -Symmetrie aufweist.<sup>[8]</sup> Das  $W(CO)_5$ -Fragment hat mit

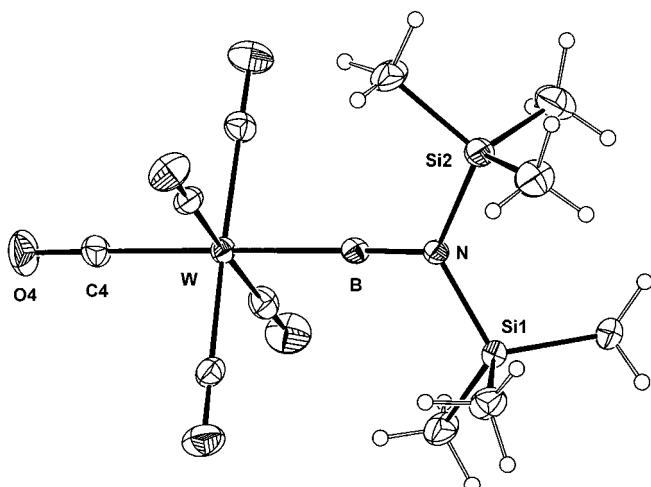


Abb. 1. Struktur von **1b** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Radien der Wasserstoffatome sind willkürlich gewählt).<sup>[17]</sup> Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: W-B 215.1(7), B-N 133.8(8); W-B-N 177.9(5).

C-W-C-Winkeln von ca.  $90^\circ$  und sehr ähnlichen W-C- und C-O-Bindungslängen für alle Carbonylgruppen näherungsweise  $C_{4v}$ -Symmetrie. Die Si1-Si2-B-Bindungsebene ist gegenüber der C4-C2-C3-Ebene um  $37.2^\circ$  verdreht. Der Wolfram-Bor-Abstand sowie der W-B-N-Bindungswinkel sind die interessantesten Einzelheiten dieser Struktur: Die Bindungslänge beträgt 215.1(7) pm, und die drei zentralen Atome sind mit einem Winkel von  $177.9(5)^\circ$  nahezu linear angeordnet.

Im Vergleich zur Länge der Bor-Metall-Bindung in  $[(C_5H_5)(CO)_3W\{B(NMe_2)BCl(NMe_2)\}]$ ,<sup>[3a]</sup> dem einzigen strukturell charakterisierten aminosubstituierten Borylwolframkomplex, ist der Bor-Wolfram-Abstand um 22 pm kürzer, während er verglichen mit dem alkylsubstituierten und über eine agostische C-H-Wechselwirkung stabilisierten Borylwolframkomplex  $[(tpb')(CO)_2W\{BEt(CH_2-p-MeC_6H_4)\}]$  ( $tpb' =$  Tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroborat) um 8 pm länger ist.<sup>[9]</sup>

Die Länge der Bor-Stickstoff-Bindung ist mit 133.8(7) pm geringfügig kürzer als im Alkyliden(amino)boran ( $\text{Me}_3\text{Si}_2\text{C}=\text{B}=\text{NiPr}_2$  (136.3(4) pm). Diese Verbindung weist ebenfalls eine Doppelbindung zwischen einem zweifach koordinierten Boratom und einem dreifach koordinierten Stickstoffatom auf.<sup>[10]</sup> Die im Rahmen der Standardabweichungen gleiche Geometrie von axialen und äquatorialen Carbonylgruppen weist darauf hin, daß der Borylenligand keinen erkennbaren *trans*-Effekt ausübt. Unter Berücksichtigung der IR-Daten lassen diese Befunde die Beschreibung der Bor-Metall-Doppelbindung als einer starken  $\sigma$ -Bindung vom Bor zum Metall und einer schwächeren  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Bor zu. Diese Bindungsverhältnisse für amino-substituierte terminale Borylenkomplexe sind auf der Grundlage von Ab-initio-Rechnungen bereits vorausgesagt worden.<sup>[11]</sup>

## *Experimentelles*

**1a:** In Anlehnung an eine bekannte Synthese von  $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_5]$  ( $\text{M} = \text{Cr, W}$ )<sup>[12]</sup> werden 57.8 mL einer 0.20 M  $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ -Lösung in THF zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.21 g  $[\text{Me}_3\text{NCr}(\text{CO})_5]$  (4.82 mmol) in 30 mL THF innerhalb von 20 min getropft; dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt ( $0^\circ\text{C}$ , 0.001 Torr). Der zurückbleibende gelbe Feststoff wird bei  $0^\circ\text{C}$  in 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert, filtriert und zweimal mit je 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Der hellgelbe Filterrückstand wird kurz im Hochvakuum getrocknet und anschließend sofort in 30 mL Toluol (auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt) suspendiert. 1.36 g  $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[13]</sup> (4.00 mmol) werden mit einer Spritze tropfenweise in die Suspension gegeben, wobei sich die Farbe der Reaktionsmischung von Orange nach Dunkelbraun vertieft. Nach 30 min Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  lässt man auf Raumtemperatur aufwärmen und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der dunkelbraune Rückstand wird mit 30 mL Hexan versetzt und filtriert. Nachdem der Filterrückstand mit 10 mL Hexan gewaschen wurde, wird das Filtrat auf ca. 20 mL eingeengt und bei  $-30^\circ\text{C}$  72 h aufbewahrt. Man erhält 0.35 g (36.7 %)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBCr}(\text{CO})_5]$  in Form von hellbraunen Kristallen. Alle NMR-Spektren wurden in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  aufgenommen.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz):  $\delta = 0.14$  (s,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ):  $\delta = 92.3$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 2.6$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 217.6 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ), 218.0 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ );  $\text{IR}$  (Toluol):  $\tilde{\nu} = 2064$  (w), 1981 (m), 1942 (vs)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}$ );  $\text{C,H,N-Analyse}$  für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{CrNBO}_5\text{Si}_2$ ; ber.: C 36.37, H 5.00, N 3.86; gef.: C 35.47, H 5.10, N 3.72.

**1b:** Wie für **1a** beschrieben werden 0.85 g  $[\text{Me}_3\text{NW}(\text{CO})_5]$ <sup>[14]</sup> (2.22 mmol) mit 26.7 mL einer 0.20 M  $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ -Lösung versetzt und dann mit 0.68 g  $\text{Br}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$  (2.00 mmol) umgesetzt. Man erhält 0.24 g (24.3 %)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBW}(\text{CO})_5]$  in Form hellbrauner Kristalle. Alle NMR-Spektren wurden in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  aufgenommen.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz):  $\delta = 0.12$  (s,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{11}\text{B-NMR}$  (160 MHz,  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ):  $\delta = 86.6$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz):  $\delta = 2.9$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 196.5 ( $\text{CO}_{\text{ax}}$ ), 197.2 ( $\text{CO}_{\text{eq}}$ ); IR (Toluol):  $\tilde{\nu} = 2075$  (w), 1967 (m), 1941 (vs)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}$ ); C,H,N-Analyse für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NBO}_5\text{Si}_2\text{W}$ : ber.: C 26.68, H 3.66, N 2.83; gef.: C 26.29, H 3.59 N 2.72.

Eingegangen am 9. Juni 1998 [Z11968]

**Stichwörter:** B-Liganden • Bor • Chrom • Übergangsmetallkomplexe • Wolfram

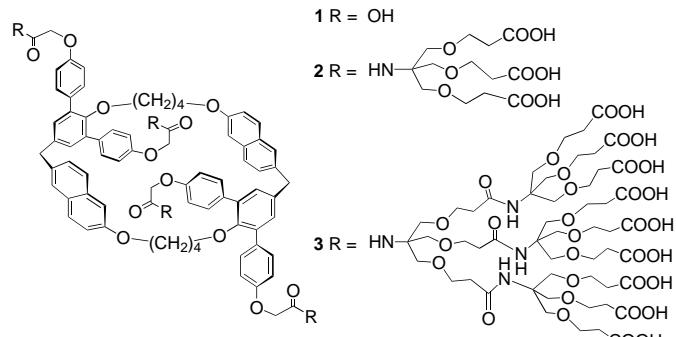
- [1] H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [2] a) J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3012; b) S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 304–305; c) J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4908–4909; d) P. Nguyen, H. P. Blom, S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9329–9330; e) J. F. Hartwig, S. R. de Gala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3661–3662; f) D. R. Lantero, D. H. Motry, D. L. Ward, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10811–10812; g) C. Dai, G. Stringer, F. F. Corrigan, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. C. Norman, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 273–275.
- [3] a) H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099–1101; b) H. Braunschweig, C. Kollann, M. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 291–293; c) H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 465–468.
- [4] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904–905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825–826; b) H. Braunschweig, B. Ganter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545*, 163–167; c) H. Braunschweig, M. Müller, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1295–1298.
- [5] G. Schmid, W. Petz, H. Nöth, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 423–427.
- [6]  $[(CO)_4FeBN(SiMe_3)_2]$  wurde in einer zu Gleichung 1 analogen Umsetzung in niedriger Ausbeute erhalten und wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. H. Braunschweig, C. Kollann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] A. Mayr, K. C. Schaefer, E. Y. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1517–1518.
- [8] a) Kristallstrukturanalyse von **1b**:  $C_{11}H_{18}BN_2O_5Si_2W$ , CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius); MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator); Meßtemperatur –70 °C. Hellbraune stabförmige Kristalle,  $0.16 \times 0.12 \times 0.08 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2);  $a = 9.250(1)$ ,  $b = 9.302(1)$ ,  $c = 12.109(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 109.53(1)$ ,  $\beta = 98.54(1)$ ,  $\gamma = 101.48(1)^\circ$ ,  $V = 935.8(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.74 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 63.81 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 476$ , 5222 gemessene Reflexe ( $3 < \theta < 26^\circ$ ),  $\omega$ -20-Scans. Die empirische Absorptionskorrektur auf der Grundlage azimutaler Scans ergab Transmissionsfaktoren zwischen 0.722 und 0.999.<sup>[15]</sup> Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode unter Verwendung des SDP-Programms gelöst.<sup>[16]</sup> 3349 unabhängige Reflexe mit  $I > 0(I)$ , 190 Variablen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung mitgeführt ( $C-H = 98 \text{ pm}$ ,  $U_{\text{iso}}(H) = 1.3 U_{\text{iso}}(C)$ ).  $R = 0.032$ ,  $R_w = 0.034$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ , GOF = 0.950. b) Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101812“ 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; UK (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] H. Wadeppohl, U. Arnold, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1009–1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 974–976.
- [10] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1295–1298.
- [11] A. W. Ehlers, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *14*, 210–221.
- [12] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354–1361.
- [13] W. Haubold, U. Kraatz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *421*, 105–110.
- [14] W. Strohmeyer, J. F. Guttenberger, H. Blumenthal, G. Albert, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3419–3424.
- [15] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351–359.
- [16] B. A. Frenz, SDP, Version 5.0, Enraf-Nonius, Delft, **1989**.
- [17] A. L. Spek, PLATON94, Utrecht, **1994**.
- [18] Anmerkung nach Annahme des Manuskripts (10. August 1998): Kürzlich wurde die Synthese und die Struktur des Borylenkomplexes  $[(\eta^5-C_5Me_5)_2BF_2(CO)_4]$  veröffentlicht. Diese Verbindung weist jedoch eine Einfachbindung zwischen dem Metallzentrum und einem sechsfach koordinierten Boratom auf. A. H. Cowley, V. Lomelí, A. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6401–6402.

## Supramolekulare Aggregate durch Einfädeln molekularer Stäbe mit Steroid-Endgruppen in dendritische Cyclophane (Dendrophane)\*\*

Benoît Kenda und François Diederich\*

Die nichtkovalente Assoziation von Dendrimeren<sup>[1]</sup> verspricht einen schnellen, wirksamen Zugang zu höhernmolekularen Architekturen mit Eigenschaften und Funktionen,<sup>[2]</sup> die in den Bauelementen nicht vorhanden sind. Während die durch Metallionen gesteuerte Assoziation dendritischer Äste (Dendrone) unter Bildung von Verbindungen höherer Generationen gut bekannt ist,<sup>[1a, 3]</sup> gibt es nur wenige Beispiele für die Bildung von Strukturen höherer Ordnung durch nichtkovalente Verknüpfung<sup>[4a]</sup> einzelner Dendrimere in Abwesenheit von Metallionen.<sup>[4–7]</sup> Ein besonders elegantes Beispiel ist die von Zimmerman und Mitarbeitern beschriebene Selbstassoziation dendritischer Äste über gerichtete COOH···COOH-Wasserstoffbrückenbindungen unter Bildung eines hexameren Aggregats.<sup>[6]</sup> Während nichtstöchiometrische Assoziationen von Dendrimeren über hydrophobe Wechselwirkungen in wässriger Lösung bekannt sind,<sup>[5, 8]</sup> wurde die Verwendung unpolarer Wechselwirkungen und hydrophober Desolvatisierung zum Aufbau strukturell definierter supramolekularer Aggregate aus zwei oder mehr dendritischen Komponenten bisher nicht beschrieben. Wir berichten hier erstmals über die Bildung solcher Assoziate in wässriger Lösung durch die über hydrophobe Triebkräfte bewirkte Einfädelung hierfür konzipierter molekularer Stäbe mit Testosteron-Endgruppen in wasserlösliche Dendrophane (dendritische Cyclophane).<sup>[9]</sup>

Für das Initiatorkern-Cyclophan **1** nullter Generation (G-0) sowie die beiden Dendrophane erster (**2**, G-1;  $M_r = 2486$ ) und zweiter (**3**, G-2;  $M_r = 6318$ ) Generation war bereits vorher die Bildung stabiler 1:1-Komplexe ( $\Delta G^\circ$  bei 298 K zwischen –3.9 und –4.3 kcal mol<sup>–1</sup>) mit Testosteron in boratgepuffertem D<sub>2</sub>O (pD 10.5)/CD<sub>3</sub>OD nachgewiesen worden.<sup>[10]</sup> Dabei lieferten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Bindung den Nachweis der axialen Einschlußkomplexierung des



[\*] Prof. Dr. F. Diederich, Dr. B. Kenda

Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1109  
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der ETH-Forschungskommission und von Hoffmann-La Roche, Basel, unterstützt.