

talysatoren mit Phosphanliganden, die mit Brønstedt-Säuren funktionalisiert wurden.^[11, 12] Eine Variation der protonenaktiven Gruppe in **5** hinsichtlich Donorvermögen und Acidität (SH, COOH usw.) sowie der Ringgröße eines potentiell hemilabilen Chelatkomplexes bietet Potential für weitere Ligandenmodifizierungen.^[13]

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen erstmals, dass die Produktivitäten und Selektivitäten der technisch etablierten Hochdruckverfahren mit Rhodiumkatalysatoren schon bei stark herabgesetzter Metallkonzentration und milden Reaktionsbedingungen, charakterisiert durch eine um 20–50 Grad niedrigere Temperatur und um 60–330 bar verminderten Druck, erreicht, und bezüglich der Unterdrückung der Hydrieraktivität sogar übertroffen werden. Die Einführung zusätzlicher Oxygruppen in einzähnige Phosphorliganden gewährleistet gleichzeitig die notwendige hohe Isomerisierungsaktivität des Katalysators und die Tendenz zur Hydroformylierung am Kettenende. Dies übertrifft insgesamt die optimistischen Einschätzungen zum Entwicklungspotential von Rhodiumkatalysatoren für die isomerisierende Hydroformylierung interner Olefine.^[4, 10]

Eingegangen am 24. November 1999 [Z14311]

- [1] a) C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **1996**, S. 3–25; b) W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074–1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048–1067.
- [2] a) C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535–5543; b) M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081–3089; c) B. Moasser, W. L. Gladfelter, D. C. Roe, *Organometallics* **1995**, *14*, 3832–3838; d) L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11616–11626; e) C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 63–70.
- [3] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant (UCC Corp.), EP-B 0214622, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 25126m].
- [4] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 349–351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *111*, 336–338.
- [5] D. Gleich, R. Schmid, W. A. Herrmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 4828–4834.
- [6] Als Liganden in der asymmetrischen Hydrierung: a) M. T. Reetz, A. Gosberg, R. Goddard, S.-H. Kyung, *Chem. Commun.* **1998**, 2077–2078; b) D. Haag, J. Runsink, H.-D. Scharf, *Organometallics* **1998**, *17*, 398–409; als Liganden in der Hydroformylierung: c) H. Urata, Y. Wada (Mitsubishi Chemical Corp.) WO-A 9843935, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 289879h].
- [7] H.-J. Kleiner (BASF AG) EP-B 0582957 A1, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 270819f].
- [8] Alle neuen Verbindungen wurden umfassend charakterisiert. Experimentelle Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [9] Bei der Hydroformylierung von Styrol nimmt aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsparameter die Hydrogenolysegeschwindigkeit für die *n*-Acylrhodiumverbindung mit steigender Temperatur stärker zu als die der Isoacylrhodiumverbindung: J. Feng, M. Garland, *Organometallics* **1999**, *18*, 417–427.
- [10] Bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von *trans*-2-Buten bewirkt Ru₃CO₁₂ als isomerisierungsaktiver Zusatz einen Anstieg der *n*-Selektivität: M. Beller, B. Zimmermann, H. Geissler, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1301–1305.
- [11] A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, T. Lis, R. Choukroun, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 87–97.

- [12] H. Schumann, V. Ravindar, L. Meltser, W. Baidossi, Y. Sasson, J. Blum, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *118*, 55–61.
- [13] Die von einfachen Phenolen abgeleiteten Phosphonite 6-(2-*tert*-Butyl-4-methoxyphenyl)dibenz[*c,e*]-1,2-oxaphosphorin und Phenylphosphonigsäuredi(2,4-di-*tert*-butyl)phenylester gaben unter den in Tabelle 4 angegebenen Bedingungen und bei einem Rh:P-Verhältnis von 1:10 *n*-Selektivitäten von 37.1 bzw. 32.3 %.

Hoch regioselektive Oxygenierung von C-H-Bindungen: Diamidmangankomplexe mit angebundenem Substrat als Katalysatormodelle**


Rayane F. Moreira, Paul M. Wehn und Dalibor Sames*

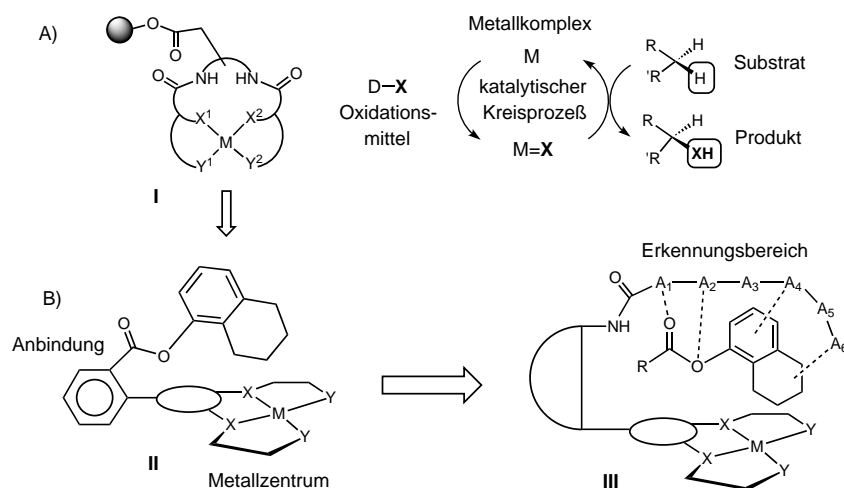
Die Funktionalisierung des Kohlenwasserstoffgerüsts einer organischen Verbindung ist eine große Herausforderung mit weitreichender Bedeutung.^[1] Die regioselektive Funktionalisierung von C-H-Bindungen komplexer organischer Verbindungen hat ein großes Synthesepotential,^[2] wobei der katalytische oder reagensabhängige Einschub eines Sauerstoffs,^[3] Kohlenstoff^[4] oder Boratoms^[5] in C-H-Bindungen von besonderem präparativem Nutzen wäre. Um solche anspruchsvollen Ziele zu erreichen, müssen Verbindungen entworfen werden, die organische Substrate sowohl erkennen als auch derivatisieren können.^[6]

Dazu bedienten wir uns der Kombination aus Metallkatalyse und molekularer Erkennung und entwarfen Systeme aus einer Metallkomplexeinheit und einem Erkennungsbereich, die über ein geeignetes Molekülgerüst miteinander verbunden sind (**III**, Schema 1). Bei unserer Suche nach neuartigen Metallkatalysatoren, die zum Atomtransfer befähigt sind, prüften wir zunächst festphasengebundene Metallkomplexe.^[7] Aus den vielversprechendsten Metallkomplexen, die aus dem Screeningprozess hervorgehen, sollten dann letztlich Metallkomplex-Rezeptor-Konstrukte des allgemeinen Typs **III** abgeleitet werden können. Rasch wurde uns das Ausmaß des Problems bewusst und wir erkannten den Bedarf nach einfacheren Modellsystemen, die eine leichtere Bewertung der Eigenschaften der Metallkomplexe (unter Bedingungen, die denen bei der Substratannäherung bei Enzymen ähneln) erlauben. Wir schlugen daher Verbindungen des Typs **II** vor,

[*] Prof. D. Sames, R. F. Moreira, P. M. Wehn
Department of Chemistry
Columbia University
New York, NY 10027 (USA)
Fax: (+1) 212-932-1289
E-mail: sames@chem.columbia.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Columbia University und von der Camille and Henry Dreyfus Foundation unterstützt. P.M.W. dankt dem REU-NSF-Programm für ein Sommer-Stipendium. Wir danken Dr. J. B. Schwarz für die Manuskript-Vorbereitung und Dr. Y. Itagaki für die MS-Daten.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Entwicklung von Reagentien und Katalysatoren für selektive C-H-Bindungenfunktionalisierungen. A) Auffinden neuartiger Metallkomplexe, die sich für den Atomgruppentransfer in C-H-Bindungen eignen, durch Screening festphasengebundener Metallkomplexe. B) Nachahmung der molekularen Erkennung durch kovalente Anbindung.

bei denen das Substrat über einen entsprechend entworfenen Spacer an eine Metallkomplexeinheit angebunden ist.^[8] Durch die kovalente Anbindung soll ein nichtkovalenter Erkennungsprozess nachgeahmt werden. Die Einfachheit und die leichte Zugänglichkeit dieser kovalent aufgebauten Modelle werden als wesentlich nicht nur für die schnelle Analyse der durch Substrat-Funktionalisierung erhaltenen Produkte angesehen, sondern auch, um Abbauprozesse in der Ligandensphäre zu erkennen. Wir berichten hier über die hoch selektive Oxygenierung von Tetrahydro-2-naphthol und 4-Aminomethylcyclohexylmethanol bei kovalenter Anbindung an eine Metallkomplexeinheit.

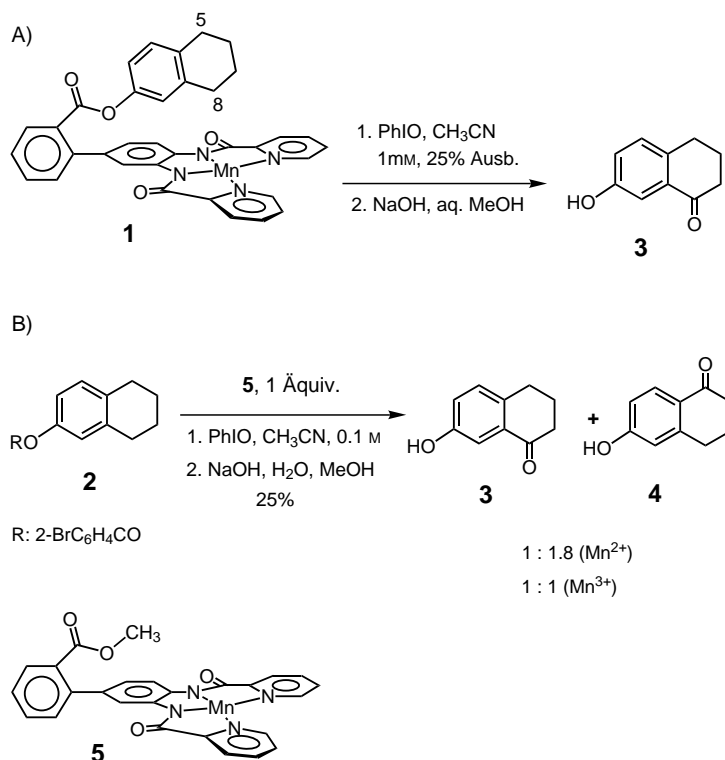
Das Screening von festphasengebundenen Diamidmangankomplexen führte zu einigen Systemen, die C-H-Bindungen in Gegenwart von Iodosobenzol oxidieren können. Der 1,2-Bis(picolinamido)benzol-Ligand erwies sich hierbei als der beste.^[9] Für die Anbindung eines Substrates an den Liganden wählten wir einen starren Biphenylspacer (**1** und **5**, Schema 2).^[10] Wegen der bekannten Labilität von Benzyl-C-H-Bindung gegenüber Oxidantien setzten wir 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthol als erstes Substrat ein.^[11] Die Starrheit von **1** gewährleistete die selektive Ausrichtung der Benzyl-C-H-Bindung in Position 8 auf das Metallzentrum. Die Oxidation in Position 5 sollte aufgrund des intramolekularen Charakters der Reaktion unterdrückt werden. Dies war tatsächlich der Fall: Die Umsetzung des Mangan(II)- oder -(III)-Komplexes **1** (der Mn^{III}-Komplex enthält als Gegenion AcO⁻) mit PhIO in hoher Verdünnung (1 mM) lieferte nur ein Produkt, das unter basischen Bedingungen zum Keton **3** hydrolysiert wurde. Die Massenbilanz betrug 80% (25% Produkt und 55% Ausgangsverbindung).

Diese Reaktion verläuft intramolekular, wie Kontrollversuche bestätigten (Schema 2B): 1) Die intramolekulare Reaktion des 2-Brombenzoats **2** mit PhIO in Gegenwart von einem Äquivalent **5** führte bei

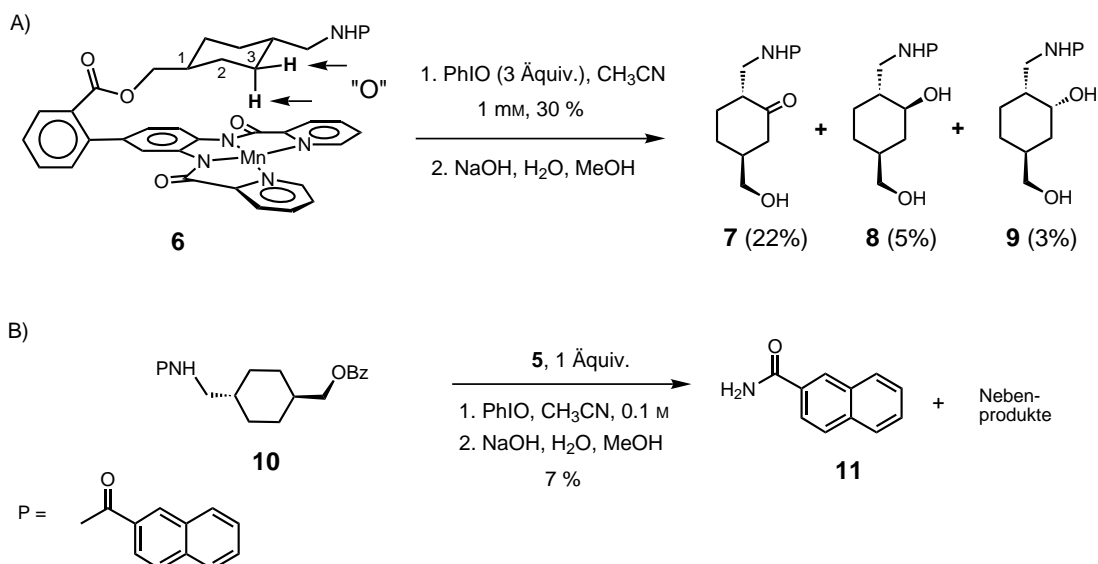
gleicher Verdünnung (1 mM) nicht zum entsprechenden Oxidationsprodukt. 2) Bei höherer Konzentration an **2** und **5** (0.1 M) wurde eine Mischung aus den Ketonen **3** und **4** erhalten. Interessanterweise entstand mit dem Mangan(II)-Komplex **5** das Keton **4** als Hauptprodukt, ein Ergebnis, das dem der bekannten Oxidation von 2-Acetoxytetralin mit CrO₃ ähnelt.^[12] Zwar sind die C-H-Bindungen in Position 5 sehr wahrscheinlich elektronenreicher und damit auch reaktiver gegenüber elektrophilen Metalloxidantien, doch sind solche elektronischen Präferenzen bei Einschränkung der Substratannäherung an das Metallzentrum ohne Bedeutung.

Dann wendeten wir uns der Oxidation von nichtaktivierten aliphatischen C-H-Bindungen zu. Dazu wurde substituiertes Cyclohexylmethanol an das Biphenylgerüst angebunden (**6**, Schema 3). Die Naphthoyl-

gruppe war mit Blick auf die HPLC-Analyse der Reaktionsmischungen erforderlich. In Analogie zum obigen Fall lieferte die Umsetzung einer Acetonitrillösung von **6** (1 mM) in Gegenwart von drei Äquivalenten PhIO bei anschließender Hydrolyse eine Mischung aus dem Keton **7** (22%), dem äquatorialen Alkohol **8** (5%), dem axialen Alkohol **9** (3%) und der Ausgangsverbindung (50%, bestimmt durch HPLC). Wiederum wurde der intramolekulare Verlauf der Reaktion sowohl durch ein Verdünnungsexperiment als auch durch einen Kontrollversuch nachgewiesen. 1) Die Reaktion des Benzoats **10** in Gegenwart von einem Äquivalent **5** führte



Schema 2. Selektive Oxidation von Tetrahydro-2-naphthol.



Schema 3. Hoch selektive Oxidation von nichtaktivierten C-H-Bindungen durch einen Diamidmangankomplex.

unter gleichen Bedingungen nicht zu einer merklichen Oxidation, wohingegen die Reaktion unter Sättigungsbedingungen das Naphthylamid **11** und eine nicht trennbare Mischung aus Nebenprodukten lieferte (Schema 3B), 90 % der Ausgangsverbindung **10** wurden hierbei wiedergewonnen. 2) Die einfache Verbindung Benzoessäurecyclohexylmethylester wird unter gleichen Bedingungen nicht merklich oxidiert. Offenbar sind die C-H-Bindungen in α -Stellung zur Amideinheit für eine Oxidation durch ein elektrophiles Manganoxidans (wahrscheinlich eine Oxo-Metall-Spezies) besonders aktiviert.^[13]

Bemerkenswerterweise wird der Cyclohexanring in **6** trotz der Gegenwart von reaktiveren C-H-Bindungen (C-H-Bindungen neben Amid- und Estergruppe, zwei tertiäre C-H-Bindungen) ausschließlich in Position 3 oxidiert. Die Untersuchung eines Molekülmodells von **6** auf der Grundlage der Kristallstruktur von **12** (Abbildung 1) zeigt, dass sich in allen „produktiven Konformationen“, in denen sich der Cyclohexanring über der Metallkomplexeinheit befindet, bevorzugt die Methylengruppe in Position 3 dem Metallzentrum nähern kann.^[14] Diese qualitative Analyse erklärt die experimentellen Befunde gut, sogar ohne detaillierte Informationen über den Mechanismus.

Aus der Oxidation der Modellsysteme **1** und **6** lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: 1) Ein Mechanismus über freie Radikale kann ausgeschlossen werden. 2) Im Übergangszustand be-

findet sich die C-H-Bindung in der Nähe der Oxo-Metall-Einheit. 3) Die Liganden sind unter den oxidativen Bedingungen stabil. So wird **5** unter den Reaktionsbedingungen nicht oxidiert, was darauf hinweist, dass die Desaktivierung des Metallkomplexes nicht das Ergebnis eines Ligandenabbaus ist. Dagegen reagiert der Bis(valin)-Komplex **13** unter den gleichen Reaktionsbedingungen (drei Äquivalente PhIO) unter vollständigem Abbau des Liganden zum cyclischen Harnstoffderivat **14** als Hauptprodukt (Schema 4).^[15]

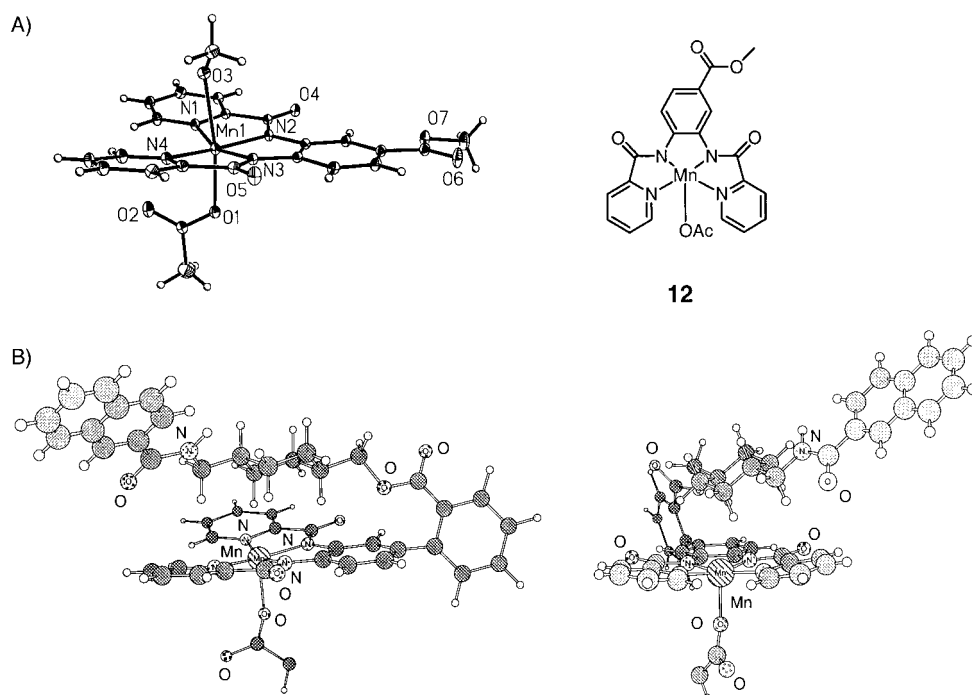
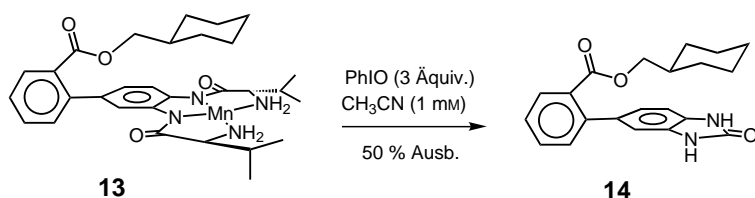


Abbildung 1. A) ORTEP-Darstellung von **12**: In der oktaedrischen Koordinationssphäre besetzen die Pyridyl- und die deprotonierten Amid-Stickstoffatome die äquatorialen Positionen. B) Zwei Ansichten eines Molekülmodells von **6** (Chem3D), die die Nähe zwischen den Wasserstoffatomen in Position 3 des Cyclohexylrings und dem Metallzentrum zeigen. Ähnliche Verhältnisse liegen in allen anderen plausiblen Strukturen vor, in denen sich der Ring über dem Metallkomplex befindet.



Schema 4. Vollständiger Abbau des Bis(valin)mangankomplexes **13** in Gegenwart von Iodosobenzol.

Die Einfachheit kovalent aufgebauter Modelle dieses Typs ermöglicht entsprechende Untersuchungen für die schnelle Charakterisierung neuer Metallkomplexe hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Funktionalisierung von C-H-Bindungen. Derzeit untersuchen wir Möglichkeiten zur vorhersagbaren Positionierung des Substrats am Metallzentrum durch nicht-kovalente Wechselwirkungen, um so zu einer tatsächlich katalytisch aktiven oxidierenden Spezies zu gelangen.

Eingegangen am 27. Oktober 1999 [Z14192]

- [1] a) C. L. Hill *Synlett* **1995**, 127–132; b) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879–2932; c) G. Dyker, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1808–1822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1698–1712; d) W. D. Jones in *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: S. Murai), Springer, Berlin, **1999**, S. 9–46; e) F. Kakiuchi, S. Murai in *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: S. Murai), Springer, Berlin, **1999**, S. 48–79; e) A. Sen in *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: S. Murai), Springer, Berlin, **1999**, S. 81–95.
- [2] a) H. L. Holland, *Organic Synthesis with Oxidative Enzymes*, VCH, New York, **1992**, S. 55–151; b) P. L. Roach, I. J. Clifton, C. M. H. Hensgens, N. Shibata, C. J. Schofield, J. Hajdu, J. E. Baldwin, *Nature* **1995**, 375, 700–704.
- [3] a) D. H. R. Barton, N. Ozbalik in *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, **1989**, S. 281–301; b) A. Shilov, A. A. Shteinman, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 763.
- [4] a) M. P. Doyle, A. V. Kalinin, D. G. Ene, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8837–8846; b) D. F. Taber, S. E. Stribia, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 990–992; c) H. M. Davies, E. G. Antoulinakis, T. Hansen, *Org. Lett.* **1999**, 1, 383–385; d) J. M. Axten, R. Ivy, L. Krim, J. D. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6511–6512.
- [5] a) K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, 277, 211–213; b) C. N. Iverson, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7696–7697.
- [6] a) R. Breslow, B. Gabriele, J. Yang, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2887; b) R. Breslow, Y. Huang, X. Zhang, J. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 11156–11158; c) K. S. Suslick, S. van Deussen-Jeffries in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. S. MacNicol, F. Vogtle, J.-M. Lehn), Pergamon, New York, **1996**, S. 141–170.
- [7] M. Havranek, A. Singh, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8965–8966. Siehe auch M. B. Francis, E. M. Jacobsen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 987–991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 937–941. Neue Methoden der kombinatorischen Katalyse: A. H. Hoveyda, *Chem. Biol.* **1998**, 5, R187–R191; B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2494–2532; M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4901–4902; A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788–2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2644–2647; M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kuhling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2792–2795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2647–2650; D. Moyer-Sherman, M. B. Welch, J. Reibenspies, K. Burgess, *Chem. Commun.* **1998**, 2377–2378; A. Porte, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9180–9187; K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123–2132; A. Berkessel, D. A. Herault, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 99–102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 102–105; H. Joo, Z. Lin, F. H. Arnold, *Nature* **1999**, 399, 670.

- [8] Bahnbrechende Arbeiten über selektive intramolekulare C-H-Oxidationen: a) R. Breslow, S. Baldwin, T. Flechtner, P. Kalicky, S. Liu, W. Washburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3251–3262; b) J. T. Groves, M. Van Der Puy, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5274–5275; c) J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032–1033; d) P. A. Grieco, T. L. Stuk, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7799–7800; M. D. Kaufman, P. A. Grieco, D. W. Bougie, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11648–11649.

- [9] a) Siehe Lit. [7]; b) W.-H. Leung, J.-X. Ma, V. W.-W. Yam, C.-M. Che, C.-K. Poon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1071–1076.

- [10] Die Synthese und die Oxidation der Komplexe **1**, **5** und **6** sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

- [11] a) N. Komiya, S. Noji, Muharashi, S.-I. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7921–7924; b) A. Miyafuji, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1998**, 54, 10339–10348; N. H. Lee, Ch.-S. Lee, D.-S. Jung, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1385–1388.

- [12] S. N. Ananchenko, V. Ye. Limanov, V. N. Leonov, V. N. Rzhizhnikov, I. V. Torgov, *Tetrahedron* **1962**, 18, 1355–1367.

- [13] Die oxidative Hydroxylierung in α -Stellung zur Amidgruppe ist in der organischen Elektrochemie und der Photo-Elektronentransfer(PET)-Chemie eine weit verbreitete Reaktion. Übersicht: T. Shono, *Tetrahedron* **1984**, 40, 811. Siehe auch Lit. [15]. Wir danken einem der Gutachter für diesen Hinweis.

- [14] Kristallstruktur von **12**: M. Havranek, A. Singh, D. Sames *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10668.

- [15] a) C. P. Horwitz, D. R. Fooksman, L. D. Vuocolo, S. W. Gordon-Wylie, N. J. Cox, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4867–4868; b) J. S. Rybka, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1453–1458.

Ein molekularer Knoten mit zwölf Amidgruppen – Einstufensynthese, Kristallstruktur, Chiralität**

Oliver Safarowsky, Martin Nieger, Roland Fröhlich und Fritz Vögtle*

In memoriam Eberhard Steckhan

Molekulare Knoten sind eine noch wenig bekannte Substanzklasse.^[1] Bisher konnten lediglich solche vom (historisch ersten) Phenanthrolin- (Dietrich-Buchecker und Sauvage, 1989),^[2] Nucleinsäure- (Seeman, 1992)^[3] und Krone/Quat-Typ (Stoddart et al., 1997)^[4] synthetisiert werden. Wir berichten hier über die wohl einfachste, unter Selbstorganisation ablaufende Synthese eines neuartigen molekularen Kleeblattknotens in 20% Ausbeute, der außer einem 96-gliedrigen

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. O. Safarowsky
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-735662
E-mail: voegt@uni-bonn.de

Dr. M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Dr. R. Fröhlich
Organisch-chemisches Institut der Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Auszugsweise vorgestellt anlässlich eines Vortrags am 11. Januar 2000 an der Universität Düsseldorf. Wir danken Dr. Christian Seel und Dr. Rudolf Hartmann für hilfreiche Anregungen und die Durchführung von Messungen.