

- [17] J. R. Cooper, J. Lukatela, M. Miljak, J. M. Fabre, L. Giral, E. Aharon Shalom, *Solid State Commun.* **1978**, *25*, 949–954.
- [18] N. S. Dalal, L. V. Haley, D. J. Northcott, J. M. Park, A. H. Reddoch, J. A. Ripmeester, D. F. Williams, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2515–2517.
- [19] a) C.-P. Heidmann, K. Andres, D. Schweitzer, *Physica* **1986**, *143 B*, 357–359; b) K. Oshima, H. Uruyama, H. Yamochi, G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1988**, *57*, 730–733.
- [20] H. Schwenk, E. Hess, K. Andres, F. Wudl, E. Aharon-Shalom, *Phys. Lett. A* **1984**, *102*, 57–60.
- [21] Die Synthesen werden an anderer Stelle beschrieben. Alle neuen Verbindungen zeigen die erwarteten spektroskopischen und analytischen Werte. Der Deuterierungsgrad wurde jeweils durch ^1H -NMR-Spektroskopie (250 MHz) bestimmt und durch Massenspektrometrie bestätigt: **1b** (D_3 : >99.5%; **1c** (D_6 : >99.5%; **1d** (D_6 : >99.5%; D_2 : 97.3%).
- [22] Eine parallel zu den hier beschriebenen Messungen durchgeführte sorgfältige Analyse der IR-Daten von **1d** (C. Pecile, persönliche Mitteilung) hat den Phasenübergang ebenfalls aufgezeigt. Wir danken Prof. Pecile für die Ergebnisse und für 100 mg zu Vergleichszwecken überlassenes **1d** aus seiner Zucht.
- [23] Alle Vierpunktmessungen mit T_\downarrow und T_\uparrow wurden an verschiedenen Proben mehrfach wiederholt.
- [24] J. U. von Schütz, unveröffentlicht.
- [25] J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, *Proc. 23th Congr. Ampere Magn. Reson.* **1986**, 158–159.
- [26] Erste Röntgenstrukturuntersuchungen am Einkristall (R. Bau, T. Metzenthin, unveröffentlicht) und am Pulver (E. Tillmanns, unveröffentlicht): **1a**: $a = 21.607(1)$, $c = 3.8823(6)$ Å, $V_c = 1812.5$ Å³; **1c**: $a = 21.628(2)$, $c = 3.8730(6)$ Å, $V_c = 1811.7$ Å³ weisen auf eine geringfügige Verkürzung der Zellkonstanten c der deuterierten Verbindungen bereits bei Raumtemperatur hin. Bereits die druckabhängigen Strukturuntersuchungen an **1a** deuteten eine erhöhte Kompressibilität in Stapelrichtung an [4]).
- [27] A. Heidemann, H. Friedrich, E. Günther, W. Häusler, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1989**, *76*, 335–344.
- [28] a) D. Cavagnat, A. Magerl, C. Vettier, I. S. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 193–196; b) D. Cavagnat, A. Magerl, C. Vettier, S. Clough, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, *19*, 6665–6672; c) D. Cavagnat, A. Magerl, C. Vettier, S. Clough, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1*, 10047–10051.
- [29] W. Müller-Warmuth, R. Schüler, M. Prager, A. Kollmar, *J. Magn. Reson.* **1979**, *34*, 83–95.
- [30] a) U. Langohr, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **1991**; b) M. Schlingmann, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, **1989**.
- [31] a) J. U. von Schütz, H. C. Wolf, *Z. Naturforsch. A* **1972**, *27*, 42–50; b) J. U. von Schütz, F. Noack, *ibid.* **1972**, *27*, 645–651; c) J. U. von Schütz, unveröffentlicht.
- [32] Anmerkung bei der Korrektur (12. Mai 1992): Bei T_{M1} steigt die statische Suszeptibilität stufenförmig um 1.5×10^{-6} emu g⁻¹ an. Mit abnehmender Temperatur nimmt χ_s weiter zu, um bei 7 K eine Spitze zu durchlaufen, die durch magnetische Ordnung verursacht wird [24].

Drastische Konformationsänderung in Stickstoff-funktionalisierten Metacyclophanen: Synthese und Struktur zweier 1,11-Diaza[11]metacyclophane**

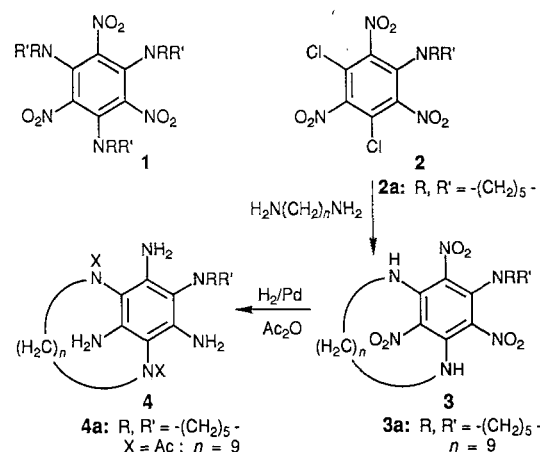
Von J. Jens Wolff,* Stephen F. Nelsen, Douglas R. Powell und Bernhard Nuber

Viele Metacyclophane sind gespannte Moleküle, die breites Interesse gefunden haben^[1]. Vor allem kleine Brücken zwingen den zentralen Kohlenstoff-Sechsring aus sterischen Gründen in eine Wannenkonformation. Viele Cyclophane wurden daher nicht durch direkte Angliederung der Brücke,

[*] Dr. J. J. Wolff
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg
Prof. Dr. S. F. Nelsen, Dr. D. R. Powell
Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, WI (USA)
Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] Strukturen Tris(Donor)-tris(Acceptor)-substituierter Benzole, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von Prof. Dr. R. Gleiter (Heidelberg), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 247) und den National Institutes of Health (GM 29549) gefördert. J. J. W. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen- und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium. Den Gutachtern danken wir für hilfreiche Kommentare. – 3. Mitteilung: [2a].

sondern durch Kontraktion oder Umlagerung von Brücken oder durch den Aufbau des aromatischen Ringes im letzten Schritt dargestellt^[1]. Wir und andere haben gefunden, daß der Benzolring in dreifach Donor-substituierten 1,3,5-Trinitrobenzol-Derivaten wie **1** hauptsächlich aufgrund elektronischer Ursachen stark in eine Wannen-^[2a,b,3] oder Twistkonformation^[2] deformiert ist. Diese Neigung zur Verzerrung sollte für die Synthese sechsfach Stickstoff-funktionalisierter Metacyclophane **3** von Vorteil sein. Aus sterischen Gründen wären diese in einer Wannenform eingefroren, im Gegensatz zu Verbindungen des Typs **1**, die in Lösung als Gemisch sich ineinander umwandelnder Wannen- und Twistkonformere vorliegen^[2c]. Die Reduktion der Nitrogruppen in **3** sollte die elektronische Ursache für eine verzerrte Konformation beseitigen und zu gespannten Metacyclophanen **4** mit einem fast planaren Benzolring führen^[1]. Als Hexaaminobenzol-Derivate wären die Verbindungen **4** leicht oxidierbar und ergäben bei geeigneter Substitution stabile Kationen^[4,5]. Wir berichten nun über die Synthese von **3a** und **4a** sowie über deren Kristallstrukturanalysen.



Durch nucleophile aromatische Substitution der Halogenatome in **2a** mit 1,9-Nonandiamin wurde **3a** in der überraschend hohen Ausbeute von 67% erhalten, ohne daß spezielle Verdünnungsbedingungen hätten eingehalten werden müssen. Mit dieser Methode kann eine große Zahl von Verbindungen des Typs **3** hergestellt werden^[6]. Die Kristallstrukturanalyse ergab für **3a** (Abb. 1) einen Kohlenstoff-Sechsring in einer fast idealen^[7] Wannenkonformation; die Summe der Diederwinkelbeträge^[8] innerhalb des Ringes ist 169.8(1.0)°. Unseres Wissens ist dies der höchste Wert, der bis jetzt in Cyclophanen und in Verbindungen des Typs **1** gefunden wurde. Die endocyclischen C-C-Bindungen sind mit einem Mittelwert von 1.446(13) Å gegenüber dem Erwartungswert für Benzolderivate (1.39–1.40 Å) deutlich verlängert, die exocyclischen C-N-Bindungen dagegen stark verkürzt. So wurden für die C-N-Bindungen in Hexakis(dimethylamino)benzol^[5] 1.440 Å und für die in 1,3,5-Trinitrobenzol^[9] 1.480 Å ermittelt; die entsprechenden gemittelten Bindungslängen für **3a** betragen 1.311(9) bzw. 1.381(9) Å. Zur Beschreibung der elektronischen Struktur des Sechsringes in **3a** hat also eine [6]Radialenform hohes Gewicht. Die starke Bindungsalternanz innerhalb des ungesättigten Ringes läßt sich am besten mit der zusätzlichen Beteiligung einer chinoiden Grenzstruktur beschreiben: Die Bindungen C2-C3 und C5-C6 sind ca. 0.03 Å kürzer als die übrigen C-C-Bindungen, ebenso ist C1-N1 um 0.01 Å gegenüber den anderen C-N(Amino)-Bindungen verkürzt. In Übereinstimmung damit ist nicht nur das Stickstoffatom des Piperidin-

ringes (N1) planar umgeben [Mittelwert seiner Bindungswinkel (α_{av}): 120.0(8)°], sondern die beiden Sechsringe sind gegeneinander auch kaum verdreht, um eine effektive chinonide Donor-Acceptor-Wechselwirkung zur *para*-ständigen Nitrogruppe (N4) zu ermöglichen. Allerdings sind auch die Stickstoffatome der Brücke planar umgeben; der damit einher gehende Doppelbindungscharakter der C-N-Bindungen dürfte zur Erhöhung der Barriere für die Ringinversion der Brücke beitragen: In Lösung kann auf der NMR-Zeitskala bei 298 K weder Inversion des „Benzolringes“ – im Gegensatz zu dem von **1** – noch Inversion der Cyclophanbrücke beobachtet werden^[10] (im Gegensatz zu rein carbocyclisch verbrückten, nicht funktionalisierten Cyclophanen^[11]).

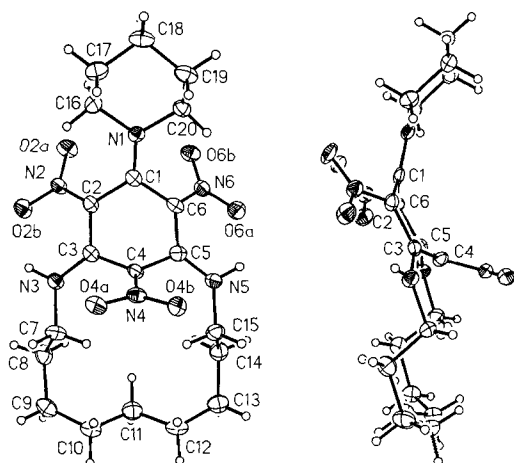


Abb. 1. Zwei ORTEP-Ansichten von **3a**; die eingelagerten Dichlormethan-Moleküle sind zur besseren Übersicht fortgelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Diederwinkel [°]: C1–C2 1.463(6), C2–C3 1.429(5), C3–C4 1.456(6), C4–C5 1.447(5), C5–C6 1.423(5), C6–C1 1.459(5), C1–N1 1.304(5), C3–N3 1.316(5), C5–N5 1.313(5), C2–N2 1.373(5), C4–N4 1.385(3), C6–N6 1.386(4); C1 → C3 115.7(3), C2 → C4 114.8(4), C3 → C5 117.5(3), C4 → C6 114.5(3), C5 → C1 116.4(3), C6 → C2 113.8(3); C1 → C4 –0.5(4), C2 → C5 –40.0(4), C3 → C6 37.2(5), C4 → C1 5.6(5), C5 → C2 –44.8(4), C6 → C3 41.7(3).

Nach dem halbquantitativen Cyaninkonzept^[11] für Systeme, die einer aromatischen Form aufgrund elektronischer Ursachen ausweichen (Jahn-Teller-Verzerrung), sollte man erwarten, daß der Benzolring in **3** in zwei Trimethincyanin-Einheiten zerfällt. Ein solches Muster findet sich häufig^[15, 12] in polyaminosubstituierten Benzol-Dikationen und führt zu Ringen in Twistkonformationen mit vier kurzen und zwei langen Bindungen. In **3a** weicht der Sechsring jedoch in ein kreuzkonjugiertes Chinon mit zwei kurzen und vier langen Bindungen aus und nicht, wie in Analogie zu erwarten, in eine negativ und eine positiv geladene Trimethincyanin-Einheit. Für **3a** ist eine Twistkonformation aus sterischen Gründen nicht erreichbar; dies mag für das abweichende Verhalten verantwortlich sein^[13].

3a wurde katalytisch zum luftempfindlichen Hexamino-benzol-Derivat reduziert und dieses als Diacetat **4a** geschützt. Die Reduktion der Nitrogruppen stellt das aromatische System wieder her: Verbindung **4a** (Abb. 2) enthält einen „normalen“ Benzolring mit geringen Abweichungen von der Planarität (Summe der Diederwinkelbeträge 25.3(3.4)°). Beinahe zwei Drittel dieser Torsion sind auf die sterische Hinderung zwischen dem Piperidinring und den Aminogruppen zurückzuführen: die größten Diederwinkel sind die um die C1–C2- und die C1–C6-Bindung (Abb. 2). Aus demselben Grund befindet sich zum einen das Piperidin-Stickstoffatom in einer fast planaren Umgebung (α_{av} = 118.3(1.5)°) und steht zum anderen der Piperidinring zum

Benzolring senkrecht. Daher ist auch in **4a** die Rotation des Piperidinringes um die C–N-Bindung auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur eingefroren^[14].

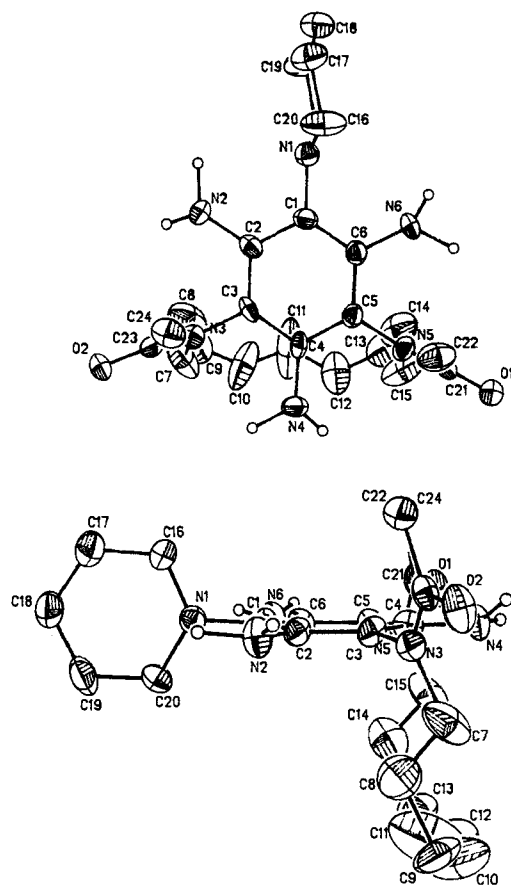


Abb. 2. Zwei ORTEP-Ansichten von **4a**; das eingelagerte, zweifach fehlgeordnete Dichlormethan-Molekül ist zur besseren Übersicht fortgelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Diederwinkel [°]: C1–C2 1.398(15), C2–C3 1.431(16), C3–C4 1.397(13), C4–C5 1.407(14), C5–C6 1.428(16), C6–C1 1.397(14); C1–N1 1.454(15), C3–N3 1.440(13), C5–N5 1.437(12), C2–N2 1.389(13), C4–N4 1.399(15), C6–N6 1.386(14); C1 → C3 117.8(9), C2 → C4 123.0(9), C3 → C5 117.1(10), C4 → C6 121.5(8), C5 → C1 119.2(9), C6 → C2 120.9(11); C1 → C4 –2.5(15), C2 → C5 –2.8(14), C3 → C6 3.3(14), C4 → C1 1.7(14), C5 → C2 –7.3(14), C6 → C3 7.7(14).

Sowohl **3a** als auch **4a** kristallisieren unter Einschluß von Dichlormethan; Cokristalle werden mit Verbindungen des Typs **1** häufig beobachtet^[2a]. Die Fähigkeit von **1**, **3** und **4** zur Bildung von Cosolvaten^[15] wird zur Zeit näher untersucht.

Experimentelles

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte elementaranalytische Daten (C, H, N, Cl).

2a: Aus 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trinitrobenzol^[16] mit Piperidin, Fp = 196–197 °C (korr.). ¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 1.58 (br. m, 6H), 3.06 (br. m, 4H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 68 MHz): δ = 23.18, 25.80, 52.10, 122.19, 140.58, 142.89, 145.93.

3a: Innerhalb von zwei Tagen wurde unter Stickstoff eine Lösung von 1,9-Nonandiamin (395 mg, 2.50 mmol) und Ethyldiisopropylamin (700 mg, 5.42 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (40 mL) zu einer gerührten, unter Rückfluß erhitzten Lösung von **2a** (902 mg, 2.47 mmol) in CH₂Cl₂ (300 mL) getropft. Es wurde 6d unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung ergab die Chromatographie an basischem Aluminiumoxid **3a** als leuchtend gelbes Pulver (740 mg, 1.64 mmol, 66.5%), Fp = 250–251 °C (korr.; Zers.). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 270 MHz): δ = 1.18–1.50 (m, 10H), 1.63–1.78 (m, 6H), 1.94 (br. m, 4H), 3.40 (ddt, *J* = 9.5, 14.2, 7.9 Hz, 2H), ca. 3.60 (br. m, 4H), 3.66 (dddd, *J* = 2.4, 5.9, 8.0, 14.0 Hz, 2H), 10.38 (br. d, *J* = 7.7 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 68 MHz): δ = 22.23, 23.52, 25.16, 25.72, 26.03, 28.38, 48.55, 55.75,

103.82, 114.15 (doppelte Intensität), 152.13 (doppelte Intensität), 158.46 – Röntgenstrukturanalyse: Gelbe Prismen ($0.20 \times 0.30 \times 0.50 \text{ mm}^3$) aus Dichlormethan. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (620.4); triklin, $P\bar{1}$, $a = 11.121(3)$, $b = 11.560(5)$, $c = 12.817(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 100.34(3)$, $\beta = 103.12(2)$, $\gamma = 113.87(2)^\circ$, $Z = 2$; $\rho_{\text{ver.}} = 1.474 \text{ g cm}^{-3}$. Absorptionskoeffizient $= 4.342 \text{ mm}^{-1}$. $F(000) = 648$. Diffraktometer: Siemens P3f, $\text{CuK}\alpha$, $-165(2)^\circ\text{C}$, hochorientierter Graphitkristall-Monochromator; 2θ -Bereich: 4.0 – 114.0° , Scantyp: Wyckoff, Scangeschwindigkeit: variabel 2.00 – $12.00^\circ \text{ min}^{-1}$ in ω , Bereich 0.40° (ω). 4194 Reflexe, davon 3779 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0410$) und 3779 beobachtet [$F > 4.0\sigma(F)$]; keine Absorptionskorrektur. Lösung durch Direkte Methoden (Siemens SHELXTL PLUS (VMS)[17], Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Wasserstoffatome: Reitermodell, isotrope U . Gewichtung: $\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0006F^2$; 345 Parameter verfeinert; R (beobachtet und alle Daten): 0.0675 ($R_w = 0.0820$), Gof: 2.38, größter und kleinster Differenzpeak (Restelektronendichte hauptsächlich um die CH_2Cl_2 -Moleküle): 0.63 bzw. -0.94 e \AA^{-3} . Das eingelagerte Dichlormethan ist zweifach fehlgeordnet [18].

4a: Eine Suspension von **3a** (300 mg, 0.666 mmol) in Ethylacetat (15 mL) wurde in Gegenwart von 10% Pd/C (100 mg) 5 d bei 65°C hydriert. Acetanhydrid (0.5 mL) wurde zugegeben und die Mischung nach 15 min filtriert. Chromatographie an basischen Aluminiumoxid ergab das Diacetat **4a** (202 mg, 0.454 mmol, 68%), $\text{Fp} = 290$ – 295°C (korrr.; Zers.): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1.00$ – 1.28 (m, 8H), 1.33 – 1.58 (m, 8H), 1.67 (br. s, 4H), 1.93 (s, 6H), 3.01 (m, 4H), 3.66 (zentr. m, 4H), 3.74 (br. s, 2H), 4.02 (br. s, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 21.46$, 24.21 , 25.10 , 25.49 , 25.94 (doppelte Intensität), 27.76 , 27.80 , 43.69 , 50.97 , 51.05 , 105.02 , 114.94 , 138.55 , 142.95 , 173.55 . – Röntgenstrukturanalyse: Farblose Prismen ($0.15 \times 0.20 \times 0.25 \text{ mm}^3$) aus CH_2Cl_2 /Petrolether durch Dampfdiffusion. Langsames Entweichen des mitkristallisierenden Solvens wurde beobachtet. $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (529.6); triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.82(1)$, $b = 10.99(1)$, $c = 13.21(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 94.6(7)$, $\beta = 103.28(7)$, $\gamma = 105.10(7)^\circ$, $Z = 2$; $\rho_{\text{ver.}} = 1.21 \text{ g cm}^{-3}$. Absorptionskoeffizient $= 0.25 \text{ mm}^{-1}$. $F(000) = 568$. Diffraktometer: Syntex R3, $\text{MoK}\alpha$, 2θ -Bereich: 3.0 – 43.0° , Scantyp: ω . 3403 Reflexe, davon 1750 beobachtet [$F > 2.5\sigma(F)$]; empirische Absorptionskorrektur (fünf Reflexe, $9.5 < 2\theta < 38.5^\circ$, Transmission min. 0.79, max. 1.00). Lösung durch Direkte Methoden (Siemens SHELXTL PLUS[17]), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Wasserstoffatome: Reitermodell, isotrope U . 354 Parameter verfeinert; R (beobachtete Daten): 0.095 ($R_w = 0.082$), Gof: 3.44, größter und kleinster Differenzpeak 0.38 bzw. -0.29 e \AA^{-3} . Der Kristall zersetzte sich etwas während der Messung [18].

Eingegangen am 25. Februar 1992 [Z 5209]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 141510-04-5; **3a**, 141510-05-6; **4a**, 141510-06-7; $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, 646-24-2.

- [1] P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, *Cyclophanes*, Academic Press, New York, 1983; *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*; *ibid.* **1983**, *115*; F. Vögtle, *Cyclophanchemie*, Teubner, Stuttgart, 1990; F. Bickelhaupt, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 373; L. W. Jenneskens, H. J. R. DeBoer, W. H. Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8941, zit. Lit. Für eine Kupplungsreaktion mit Di-Grignard-Verbindungen zur Darstellung von Pyridinophanen siehe: K. Tamao, S. Kodama, T. Nakatsuka, Y. Kiso, M. Kumada, *ibid.* **1975**, *97*, 4405.
- [2] a) J. J. Wolff, S. F. Nelsen, D. R. Powell, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5908; b) J. J. Wolff, S. F. Nelsen, P. A. Petillo, D. R. Powell, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1719; c) J. J. Wolff, S. F. Nelsen, D. R. Powell, J. M. Desper, *ibid.* **1991**, *124*, 1727.
- [3] J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5940.
- [4] Siehe beispielsweise: D. A. Dixon, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, J. S. Miller, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 92, zit. Lit.
- [5] J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. P. Toscano, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3226.
- [6] Monoalkylamine, z.B. Isopropyl-, *tert*-Butyl- und Neopentylamin, wurden zur Darstellung von **2** (und nachfolgend **3**) eingesetzt, wobei ähnliche Ausbeuten erhalten wurden: J. J. Wolff, I. Bolocan, unveröffentlicht.
- [7] Eine ideale Wannenkonformation erfordert zwei Diederwinkel α , zwei Diederwinkel $-\alpha$ und zwei Diederwinkel von 0° .
- [8] Anstelle des Berechnens von Winkeln zwischen Ebenen, die durch Ringatome definiert werden (siehe beispielsweise: G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 819) haben wir die Summe der Diederwinkelbeträge als Maß verwendet, um Verzerrungen von Benzolstrukturen zu definieren [2a]. Zwischen der gemittelten Bindungslänge innerhalb des Sechsrings und der Summe der Diederwinkelbeträge besteht eine exponentielle Korrelation [2c], in die sich auch die Werte von **3a** einfügen.
- [9] T. S. Choi, J. E. Abel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 193.
- [10] Die Protonen aller vier Methylengruppen nächst den Amino-Stickstoffatomen sind diastereotop.
- [11] S. Dähne, F. Moldenhauer, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1985**, *15*, 1, zit. Lit.
- [12] Siehe beispielsweise: K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1023; J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, C. Vazquez, P. J. Krusic, M. D. Ward, E. Wasser-

man, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 381; H. A. Staab, J. Hofmeister, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1003; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1030; H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *ibid.* **1991**, *103*, 1194 bzw. **1991**, *30*, 1190. Der früheste experimentelle Nachweis einer Ausbildung von Cyaninstrukturen in geladenen Polyaminobenzol-Derivaten findet sich in: H. Köhler, G. Scheibe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *285*, 221.

- [13] Die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen zur elektronischen Situation in **1** und **3** werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [14] Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind fünf Resonanzen des Piperidinringes beobachtbar, während der Benzolring C_6 -Symmetrie (vier Signale) aufweist. Daher muß der Piperidinring schnelle, die Cyclophanbrücke aber eingefrorene Konformationsinversion zeigen, während die Rotation des Piperidinringes um die C-N-Einfachbindung gehindert ist.
- [15] Für Cosolvate siehe beispielsweise: M. C. Etter, S. M. Reutzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2586, zit. Lit.; E. Weber, S. Finge, I. Csöregi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7281, zit. Lit.; *Top. Curr. Chem.* **1987**, *140*; *ibid.* **1988**, *149*.
- [16] P. Engelbertz (Chemische Fabrik Griesheim), D.R.P. 767510, **1936**; *Chem. Abstr.* **1955**, *49*, 14803d; M. E. Hill, F. Taylor, Jr., *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1037.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Versionen 4.2 (**3a**) und 3.4 (**4a**); Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, **1990**, bzw. Nicolet Instrument Corporation, **1988**.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56231, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Supramolekulare Selbstorganisation von bidirektionalen Kaskadenmolekülen: Automorphogenese**

Von George R. Newkome*, Charles N. Moorefield, Gregory R. Baker, Rajani K. Behera, Gregory H. Escamillia und Mary J. Saunders

Die Selbstorganisation von Molekülen zu Übermolekülen definierter Struktur hat einerseits grundlegende Bedeutung für unser Verständnis vom Ursprung des Lebens^[1], findet andererseits aber auch praktische Anwendung in der Werkstoff- und Polymerforschung^[2]. Während es in der Natur zahlreiche Beispiele für die „molekulare Selbstorganisation“ gibt^[3–5], haben Arbeiten insbesondere von Lehn et al.^[6] zu synthetischen Überstrukturen, z. B. den sogenannten Helicaten, geführt. In der supramolekularen Chemie, die sich mit komplexen Strukturen (Übermolekülen, Überkomplexen) beschäftigt, die durch nicht-kovalente intermolekulare Wechselwirkungen entstehen^[7], bezeichnet man die spezifische Gestaltbildung bei Molekülen als *molekulare Automorphogenese*^[8]; durch Selbstorganisation von Molekülen bestimmter Gestalt ist auf der nächsthöheren Ebene eine *supramolekulare Automorphogenese* möglich. Wir beschreiben hier die Synthese einer neuen, nicht-natürlichen automorphogenen Überstruktur mit helicalen und bandartigen Strukturelementen.

Anlaß unserer Untersuchungen zur Kontrolle von molekularer Topologie und molekularer Erkennung war ursprünglich das Ziel, die Selbstassoziation von Makromolekülen bestimmter Gestalt (Dendrimeren, Arborolen)^[9] zu

[*] Prof. G. R. Newkome, Dr. C. N. Moorefield, Dr. G. R. Baker, Dr. R. K. Behera, G. H. Escamillia, Dr. M. J. Saunders
Center for Molecular Design and Recognition
Department of Chemistry – SCA 228
University of South Florida, Tampa, FL 33620-520 (USA)

[**] Chemie von Micellen, 16. Mitteilung. Wir danken Dr. Robert Potter und Dr. Neil Neuberger für ihren Rat. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation [DMR 86-00929, 89-06792 (GRN); DCB 88-02011 (MJS)], dem Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) und dem Florida High Technology and Industry Council gefördert. – 15. Mitteilung: G. R. Newkome, G. R. Baker, R. K. Behera, A. L. Johnson, C. N. Moorefield, C. D. Weis, W.-J. Cao, J. K. Young, *Synthesis* **1991**, 839.