

4c: Eine Lösung von 80 mg (0.13 mmol) **3c** in 0.5 mL Benzol wird unter Röhren bei ca. 25 °C mit 79 mg (0.78 mmol) Triethylamin versetzt, und nach 10 min Röhren wird entstandenes (Et₃NH)Cl abzentrifugiert. Die klare, violette Lösung wird im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, zurückbleibendes **4c** mit 2 mL Pentan behandelt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 52 mg (69%), hellviolette Kristallpulver, Schmp. 108 °C.

6: Eine Lösung von 85 mg (0.15 mmol) **4c** in 5 mL Benzol wird mit 22 mg (0.15 mmol) Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 22 h bei ca. 25 °C gerührt. Ausbeute: 86 mg (96%), rotviolette Kristallpulver, Schmp. 120 °C.

7/8: Eine Lösung von 85 mg (0.15 mmol) **4c** in 10 mL Tetrahydrofuran wird bei 0 °C mit 19 mg (0.15 mmol) KOtBu versetzt, wobei eine spontane, die Bildung von **8** anzeigennde Verfärbung von violett nach türkis eintritt. Nach Zugabe von 114 mg (0.80 mmol) Methyljodid wird 5 min bei ca. 25 °C gerührt und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule 10 × 1.5 cm, Al₂O₃, Aktivitätsstufe IV, neutral, Pentan). Ausbeute: 69 mg (79%), violettes Kristallpulver, Schmp. 135 °C (Zers.).

9a/9b: Eine Lösung von 168 mg (0.39 mmol) **3a**/240 mg (0.48 mmol) **3b** und 30 mg (0.39 mmol)/37 mg (0.48 mmol) Trimethylphosphoran in 10 mL Toluol wird bei ca. 25 °C mit 59 mg (0.39 mmol) DBU/57 mg (0.48 mmol) KOtBu versetzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Säule 10 × 2 cm, Al₂O₃, Aktivitätsstufe IV, neutral, Diethylether) isoliert man aus der hellgelben Fraktion **9a** bzw. **9b**. Ausbeute: 154 mg (84%)/182 mg (70%), zitronengelbes Kristallpulver/hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 126 °C/111 °C.

10a/10b: Zu einer Lösung von 416 mg (0.97 mmol) **3a**/240 mg (0.48 mmol) **3b** in 20 mL Tetrahydrofuran und 1 mL H₂O werden bei -78 °C/0 °C 147 mg (0.97 mmol) DBU/54 mg (0.48 mmol) KOtBu gegeben. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Säule 15 × 2 cm, Al₂O₃, Aktivitätsstufe IV, neutral, Toluol, Tetrahydrofuran) isoliert man **10a** bzw. **10b**. Ausbeute: 288 mg (72%)/100 mg (43%), blaßgelbes/hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 97 °C/102 °C.

Eingegangen am 9. Mai 1995 [Z 7970]

Stichworte: Komplexe mit Phosphorliganden · Phosphenium-Komplexe · Wolframverbindungen

- [1] a) *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules* (Hrsg.: H. Werner, A. G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann, W. Kiefer), Vieweg, Braunschweig, 1992; b) A. Spörli, K. Kindahl, A. Fried, H. Pfister, W. Malisch in Lit. [1a], S. 191–194; A. Fried, C. Hahner, A. Spörli, W. Malisch in Lit. [1a], S. 195–196; c) A. Fried, W. Malisch, M. Schneusser, U. Weis, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1992**, *65*, 75–78; d) H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai, *Organometallics* **1993**, *12*, 2393–2397.
- [2] a) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bond*, Wiley, New York, 1988; b) M. R. Churchill, H. J. Wasserman, H. W. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1710–1716; c) H. Fischer, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 981–988.
- [3] W. Wolfsberger, *Chem. Ztg.* **1986**, *109*, 317–332; *ibid.* **1988**, *112*, 53–68, 215–221.
- [4] D. S. Bohle, T. C. Jones, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 865–867; *Organometallics* **1986**, *5*, 1612–1619; D. S. Bohle, G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 243–261.
- [5] S. M. Rocklage, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1982**, *1*, 1332–1334.
- [6] W. Malisch, U.-A. Hirth, T. A. Bright, H. Käb, T. S. Ertel, S. Hückmann, H. Bertagnoli, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1537–1539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1525–1527.
- [7] **3a/3b/3c:** orange Kristallpulver; Schmp. 124 °C (Zers.)/88 °C (Zers.)/161 °C. ³¹P-NMR (162 MHz, [D₆]Benzol): δ = -22.0/-6.7/-71.4 (s, ¹J(W,P) = 257.5/266.5/272.4 Hz).
- [8] E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 705–706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 738–739; K. Jörg, W. Malisch, A. Meyer, W. Reich, U. Schubert, *ibid.* **1986**, *98*, 103–104 bzw. **1986**, *25*, 92–93.
- [9] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 742–745.
- [10] ³¹P-NMR-Daten weiterer gewinkelter Phosphiniden-Komplexe: P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282–1283 (δ(³¹P) in [Cp₂Mo=P(sMes)]: 799.5); Z. Hou, T. L. Breen, D. W. Stephan, *Organometallics* **1993**, *12*, 3158–3167 (δ(³¹P) in [Cp₂Zr(PMe₃)=P(sMes)]: 792); ³¹P-NMR-Daten linearer Phosphiniden-Komplexe: A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734–6735 (δ(³¹P): 193.0); Lit. [9] (δ(³¹P): 175.1–275.0).
- [11] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, *1*, 1488–1492.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **10a** (C₁₁H₁₇O₃PW): *M* = 412.08; gelbe Kristalle (0.3 × 0.3 × 0.4 mm); triklin; Raumgruppe *P*1 (Nr. 2): *a* = 8.04(1), *b* = 8.38(8),

c = 10.60(5) Å, *α* = 99.60(7), *β* = 99.22(9), *γ* = 103.72(7)°; *V* = 669.9(2) Å³; *Z* = 2; *ρ*_{ber.} = 2.043 g cm⁻³; *μ*(Mo_{Kα}) = 87.31 cm⁻¹; CAD4-Enraf-Nonius-Diffraktometer (Graphit-Monochromator, Mo_{Kα}), 1784 unabhängige Reflexe (2θ_{max} = 44°), davon 1604 mit *I* > 2σ(*I*) zur Strukturlösung mit SHELXS-86 (Direkte Methoden) und Verfeinerung mit SHELXL93 (179 Parameter) verwendet. Absorptionskorrektur Ψ-Scan (EAC im SDP), Zerfallskorrektur Decay im SDP (15.9%). Die Wasserstoffatome H1–H7 konnten lokalisiert werden und wurden isotrop frei verfeinert, die der *tert*-Butylgruppe und H31 wurden für ideale Geometrie berechnet, fixiert und bei der Berechnung des Strukturfaktors berücksichtigt. *R* = 0.019, *R*_w = 0.052, *w* = 2.0672/σ²(*F*) + 0.000134 *F*². Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Hinterlegungsnummer CSD-404302 angefordert werden.

[13] Die Werte wurden mit dem Programm SCHAKAL 92 ermittelt.

Durch Selbstorganisation zu nicht *trans/cis*-isomerisierenden Tetrathiafulvalen-haltigen [3]Pseudocatenanen**

Zhan-Ting Li, Paul C. Stein, Niels Svenstrup, Kirsten H. Lund und Jan Becher*

Professor Richard Neidlein zum 65. Geburtstag gewidmet

Catenane, Moleküle aus ineinandergreifenden Ringen, wurden ursprünglich durch statistisches Einfädeln oder nach der Möbius-Band-Methode hergestellt, und die Ausbeuten waren gewöhnlich sehr niedrig^[1]. In den vergangenen zehn Jahren sind derartige Moleküle durch das Nutzen von Metall-Templaten^[2] und nichtkovalenten Wechselwirkungen^[3] präparativ zugänglich geworden; die zweite Strategie, die auf Stoddart und seine Mitarbeiter zurückgeht, wurde auch von anderen Gruppen genutzt^[4].

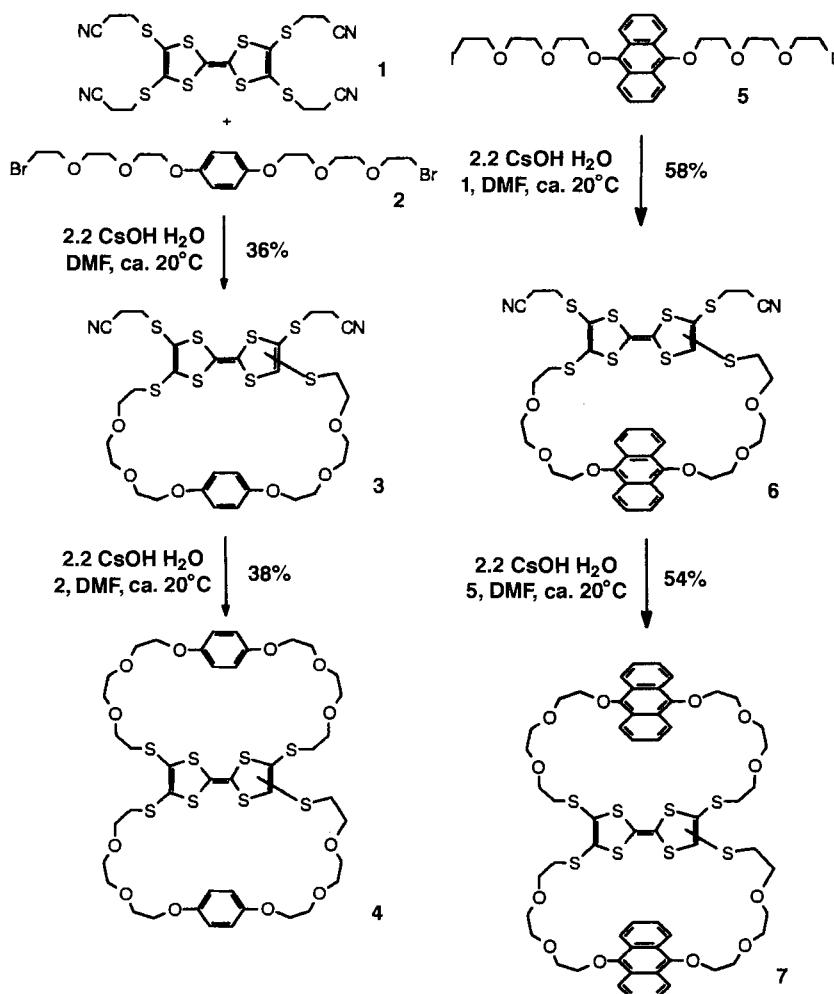
Unsere Versuche zur Synthese von makrocyclischen Systemen, die Tetrathiafulvalen (TTF) enthalten, mit dem leicht zugänglichen 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat als Edukt^[5–7] lieferten kürzlich eine bequeme Methode, derartige Makrocyclen aufzubauen^[8]. Es war bereits bekannt, daß TTF einen starken 1:1-Elektronentransferkomplex mit dem π-elektronenreichen, tetrakationischen Cyclophan Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) bildet^[9]; auch ein molekulares „Shuttle“ war beschrieben worden, das eine TTF-Einheit als Elektronendonator enthält^[10]. Wir versuchten daher, einen Weg zu TTF-haltigen Catenanen durch Selbstorganisation zu entwickeln. Die bisher zum Aufbau von makrocyclischen Verbindungen (und folglich Catenanen) verwendeten Bausteine, wie Hydrochinon, Phenyl-1,4-diamin, Benzidin und Bipyridin, sind divalent. Die TTF-Einheit hingegen ist tetravalent, so daß auf unserem Weg neue Typen von Catenanen zugänglich sein sollten^[11]. Wir beschreiben nun die effiziente Synthese von zwei TTF-haltigen, bismakrocyclischen Verbindungen. Die anschließende Umsetzung unter Selbstorganisation führte zu einem neuen Typ von [3]Pseudocatenanen, die massenspektrometrisch, NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert wurden.

Die Biscyclen **4** und **7** wurden als Elektronendonoren ausgewählt, weil Kalottenmodelle vermuten ließen, daß die Triethylenglycol-Ketten (wenn auch in einer gespannten Konforma-

[*] Prof. Dr. J. Becher, Dr. Z.-T. Li, Dr. P. C. Stein, N. Svenstrup, K. H. Lund Department of Chemistry, Odense University Campusvej 55, DK-5230 Odense M (Dänemark) Telefax: Int. + 66/15 87 80

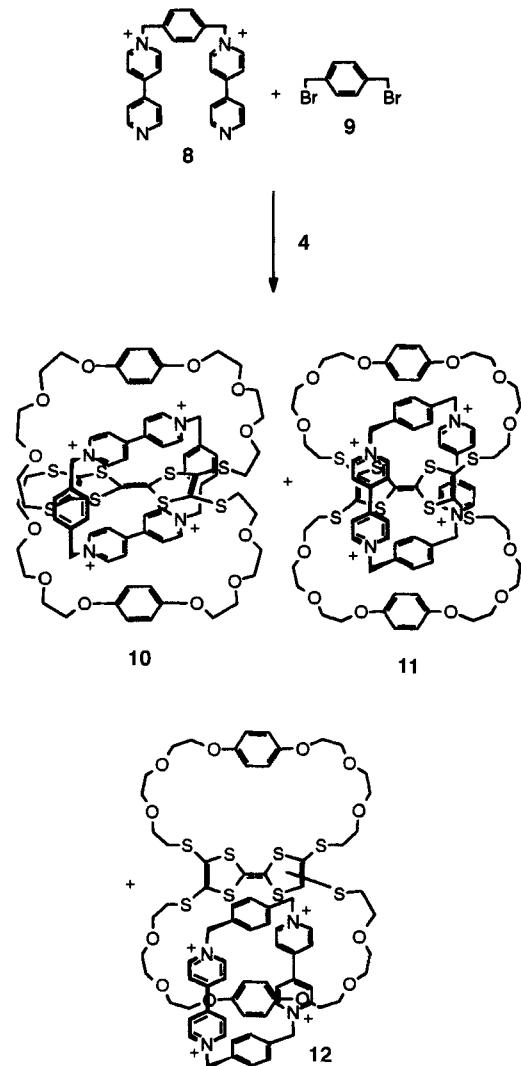
[**] Wir danken der Forskerakademiet in Dänemark für ein Danvis-Stipendium (für Z.-T. L.).

tion) zu einem Abstand von annähernd 7 Å zwischen der TTF-Einheit und den Hydrochinon- bzw. Hydroanthrachinon-Komponenten führen. Dieser Abstand hat sich als optimal für die Komplexierung von Paraquat erwiesen, weil ein Abstand von 3.5 Å zwischen den wechselwirkenden Ringen einen wirkungsvollen π - π -Ladungstransfer und damit eine Stabilisierung des Systems gewährleistet^[13a]. Die Unterschiede zwischen der Hydrochinon- und der Hydroanthrachinon-Einheit in bezug auf Größe und Elektronendonorfähigkeit sollten die Selbstorganisation und so die Strukturen und Eigenschaften der Produkte deutlich beeinflussen. Schema 1 zeigt die Synthese von **4** aus **1**^[12] und **2**^[13] durch zwei aufeinander folgende Makrocyclisierungen in stark verdünnten Lösungen in *N,N*-Dimethylformamid (DMF)^[14]. Analog wurde **7** aus **1** und **5**^[15] hergestellt (Schema 1).



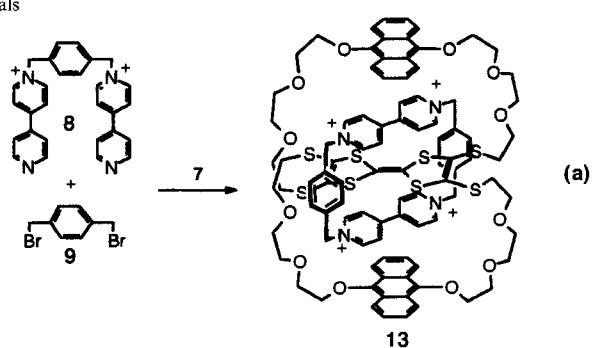
Schema 1. Synthese von **3**, **4**, **6** und **7** bei hoher Verdünnung; **3** und **4** sowie **6** und **7** liegen jeweils als Mischung der *trans*-/*cis*-Isomere vor [16].

Die Selbstorganisation zu den Catenanen **10**·4PF₆, **11**·4PF₆ und **12**·4PF₆ wurde ausgelöst, indem man das Dikation **8**·2PF₆^[17] und 1,4-Bis(brommethyl)benzol **9** in DMF bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck mit **4** im Überschuß versetzte (Schema 2). **10**·4PF₆, **11**·4PF₆ und **12**·4PF₆ (laut ¹H-NMR-Spektrum als Mischung von *trans*- und *cis*-Isomeren) wurden in 15, 10 bzw. 4% Ausbeute erhalten. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen lieferten **7**, **8**·2PF₆ und **9** nach drei Wochen nur ein Produkt, das Catenan **13**·4PF₆, in 4%



Schema 2. Durch Selbstorganisation zu den [3]Pseudo-catenanen **10**·4PF₆, **11**·4PF₆ und **12**·4PF₆. Für Einzelheiten siehe Experimentelles.

Ausbeute [Gl. (a)]. Die niedrigere Ausbeute ist wahrscheinlich auf den größeren Raumanspruch der Anthracen-Einheiten zurückzuführen. Es wurde kein Catenan mit *cis*-Struktur, wie **11**·4PF₆, nachgewiesen. Wie erwartet, entstand auch kein Produkt mit einer Struktur ähnlich der von **12**·4PF₆, weil die Anthracen-Einheit zu groß ist, um vom Cyclobis(paraquat)-*p*-phenylen-Makrocyclus umschlossen



zu werden. Durch Arbeiten unter Druck (10 kbar) konnten wir **13 · 4PF₆** rascher und in einer Ausbeute von 27% herstellen. Wir bezeichnen diese Verbindungen als [3]Pseudocatenane, weil **4** und **7** Systeme aus zwei makrocyclischen Einheiten und einer gemeinsamen TTF-Gruppe sind.

Von allen Catenanen wurden Electrospray-Massenspektren (ES-MS) aufgenommen^[18]. Bemerkenswerterweise enthalten alle – neben anderen Signalen – ein Signal, das demjenigen Ion entspricht, das durch die Abspaltung von vier PF₆-Ionen aus drei Catenan-Molekülen entsteht: *m/z* 1437 für **10 · 4PF₆**, **11 · 4PF₆** und **12 · 4PF₆** sowie *m/z* 1587 für **13 · 4PF₆**^[19].

Die Konfigurationen der Verbindungen **10 · 4PF₆**, **11 · 4PF₆** und **13 · 4PF₆** wurden mit Hilfe von ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, DQ-COSY- und NOESY-Spektren bestimmt^[20]. Die ¹H-NMR-Spektren von **10 · 4PF₆** und **11 · 4PF₆** bei Raumtemperatur sind in Abbildung 1 gezeigt. Die Protonen der Hydrochinon-

schen den Seiten der aromatischen Ringe zurückzuführen ist. Die Rotationsbarriere von **13 · 4PF₆** scheint höher zu sein. Die Tatsache, daß das ¹H-NMR-Spektrum von **11 · 4PF₆** temperaturunabhängig ist, und besonders die Tatsache, daß die skalaren Kopplungen zwischen den Protonen der Polyether-Einheit temperaturunabhängig sind, zeigen, daß alle Bewegungen der Polyetherketten von **11 · 4PF₆** auf der NMR-Zeitskala eingefroren sind. Die Pyridin- und Hydrochinon- oder Hydroanthrachinonringe sind in den *trans*-Verbindungen **10 · 4PF₆** bzw. **13 · 4PF₆** sehr beweglich; daraus wird ersichtlich, daß die Konfiguration der Polyether-Einheiten diesen Ringen genügend Platz für eine Rotation um ihre Achsen einräumt. Die Hydrochinonringe der *cis*-Verbindung **11 · 4PF₆** zeigen keinerlei Anzeichen für eine solche Bewegung. Die einzige mögliche Erklärung für diesen Befund ist, daß die Benzolringe des tetrakationischen Makrocyclus die Hydrochinonringe durch π - π -Stapelwechselwirkungen in ihrer Position fixieren. Eine derartige Stapelung ist in einer *trans*-Konfiguration nicht möglich.

Das Redoxverhalten der Bicyclen **4** und **7** und aller Catenane wurden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie (CV) untersucht; die Halbstufenpotentiale sind in Tabelle 1 aufgelistet. Bei **4** und **7** entsprechen die ersten beiden Wellen der Oxidation zum Mono- bzw. Dikation der TTF-Einheit, während die dritte Welle der Oxidation der Hydrochinon- bzw. Hydroanthrachinon-Komponente zuzuordnen ist. Bei **7** sind alle drei Oxidationsschritte leichter möglich als bei **4**, weil die Hydroanthrachinon-Einheiten stärkere Elektronendonoren sind und mit der TTF-Einheit stärker wechselwirken. Die Werte von **10 · 4PF₆** und **11 · 4PF₆** differieren nicht signifikant, was zeigt, daß die Konfigurationsänderung keinen großen Einfluß auf den Redoxprozeß hat. Bei **12 · 4PF₆** unterscheiden sich die beiden ersten Oxidationsschritte, die Oxidationen zum Mono- und Dikation der TTF-Einheit, nur wenig von denen bei **4**, d. h. sie werden offensichtlich durch den Bipyridinium-Makrocyclus nicht beeinflußt, was auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen der TTF- und den Bipyridinium-Einheiten in **12 · 4PF₆** als in **10 · 4PF₆** und **11 · 4PF₆** hinweist. Bei **13 · 4PF₆** entsprechen die oben beschriebenen drei Prozesse den letzten drei Wellen; zusätzlich tritt noch ein sehr energieärmer Redoxprozeß auf (erste Welle). Wir vermuten, daß dieser Prozeß aus der intermolekularen Stapelwechselwirkung zwischen zwei Hydroanthrachinon-Einheiten resultiert. In den UV/Vis-Spektren von **10 · 4PF₆**, **11 · 4PF₆**, **12 · 4PF₆** und **13 · 4PF₆** treten Charge-Transfer-Absorptionsbänder auf, die in Acetonitril um 785

Komponenten von **10 · 4PF₆** liefern nur ein einziges Signal – wahrscheinlich wegen der raschen Rotation um die Glycolketten –, dagegen zeigen sowohl die α - als auch die β -Protonen der Bipyridiniumringe zwei Signale mit der gleichen integralen Intensität (Abb. 1 A). Damit ist die D_2 -Symmetrie und die *trans*-Konfiguration der Verbindung bewiesen. Dagegen resultieren für die α - und β -Protonen der Bipyridiniumringe von **11 · 4PF₆** zwei einfache Doublets bei δ = 8.95 und 7.82, die die D_{2h} -Symmetrie und die *cis*-Konfiguration des Moleküls widerspiegeln (Abb. 1 B). Auch die α - und β -Protonen der Bipyridiniumringe von **13 · 4PF₆** spalten jeweils in zwei Signale auf und belegen so dessen *trans*-Konfiguration und D_2 -Symmetrie. Die Resonanzsignale der Polyether-Einheiten sind bei **10 · 4PF₆** und **13 · 4PF₆** nicht äquivalent, wohl aber bei **11 · 4PF₆**, d. h. daß **10 · 4PF₆** und **13 · 4PF₆** *trans*-konfiguriert sind, **11 · 4PF₆** dagegen *cis*-Konfiguration aufweist. Die Symmetrie der Polyether-Einheiten in **11 · 4PF₆** spricht dafür, daß die Polyetherketten in der Ebene der TTF-Einheit liegen. Die ¹H-NMR-Spektren von **11 · 4PF₆** sind im Bereich von –35 bis 75 °C temperaturabhängig, wohingegen die Signale der aromatischen Protonen von **10 · 4PF₆** und **13 · 4PF₆** eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen. NOESY-Spektren (chemischer Austausch) belegen, daß diese Temperaturabhängigkeit auf den thermisch aktivierten Austausch zwis-

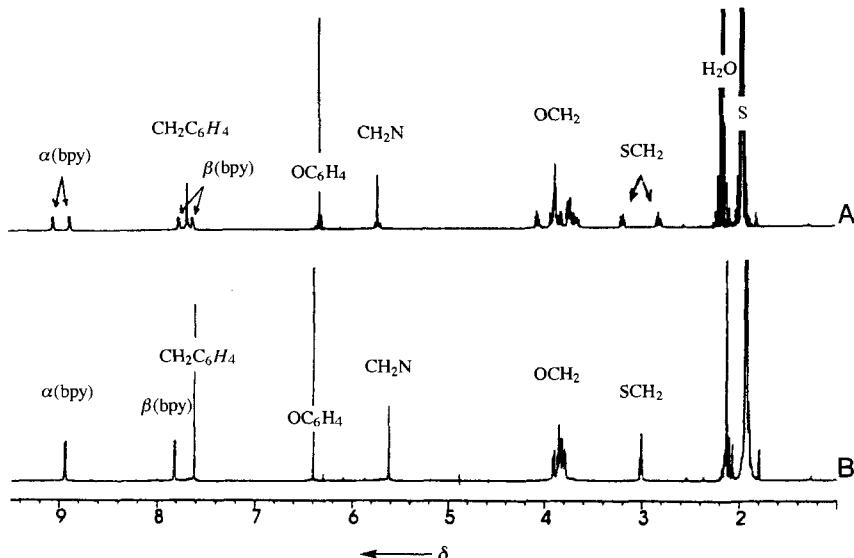


Abb. 1. 500 MHz ¹H-NMR-Spektrum von **10 · 4PF₆** (A) und **11 · 4PF₆** (B) in CD₃CN bei Raumtemperatur.

Komponenten von **10 · 4PF₆** liefern nur ein einziges Signal – wahrscheinlich wegen der raschen Rotation um die Glycolketten –, dagegen zeigen sowohl die α - als auch die β -Protonen der Bipyridiniumringe zwei Signale mit der gleichen integralen Intensität (Abb. 1 A). Damit ist die D_2 -Symmetrie und die *trans*-Konfiguration der Verbindung bewiesen. Dagegen resultieren für die α - und β -Protonen der Bipyridiniumringe von **11 · 4PF₆** zwei einfache Doublets bei δ = 8.95 und 7.82, die die D_{2h} -Symmetrie und die *cis*-Konfiguration des Moleküls widerspiegeln (Abb. 1 B). Auch die α - und β -Protonen der Bipyridiniumringe von **13 · 4PF₆** spalten jeweils in zwei Signale auf und belegen so dessen *trans*-Konfiguration und D_2 -Symmetrie. Die Resonanzsignale der Polyether-Einheiten sind bei **10 · 4PF₆** und **13 · 4PF₆** nicht äquivalent, wohl aber bei **11 · 4PF₆**, d. h. daß **10 · 4PF₆** und **13 · 4PF₆** *trans*-konfiguriert sind, **11 · 4PF₆** dagegen *cis*-Konfiguration aufweist. Die Symmetrie der Polyether-Einheiten in **11 · 4PF₆** spricht dafür, daß die Polyetherketten in der Ebene der TTF-Einheit liegen. Die ¹H-NMR-Spektren von **11 · 4PF₆** sind im Bereich von –35 bis 75 °C temperaturabhängig, wohingegen die Signale der aromatischen Protonen von **10 · 4PF₆** und **13 · 4PF₆** eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen. NOESY-Spektren (chemischer Austausch) belegen, daß diese Temperaturabhängigkeit auf den thermisch aktivierten Austausch zwis-

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale für die cyclovoltammetrische Oxidation, bestimmt in MeCN; Leitsalz: Bu₄NPF₆; 100 mVs^{–1}, gegen Ag/AgCl [a].

Verbindung	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$E_{1/2}^3, E_{1/2}^4$
4 [b]	0.50	0.79	1.38 (irrev.)
7 [b]	0.38	0.73	1.05 (irrev.)
10 · 4PF₆	0.63	0.94	1.34
11 · 4PF₆	0.62 (irrev.)	0.92 (irrev.)	1.34
12 · 4PF₆	0.58	0.82	1.28
13 · 4PF₆	0.21 (irrev.)	0.52 (irrev.)	0.87 (irrev.) 1.19

[a] Wenn nicht anders vermerkt, handelt es sich um einen reversiblen Redoxprozeß.

[b] Bestimmt in CH₂Cl₂.

($\varepsilon = 3100$), 807 ($\varepsilon = 2900$), 770 ($\varepsilon = 900$) bzw. 773 ($\varepsilon = 4200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nm zentriert sind.

Aus der Tatsache, daß sich nach der Zugabe von Trifluoresigsäure (0.1 M) zu einer Lösung von **10** · 4PF₆ oder **11** · 4PF₆ in Acetonitril dünnenschichtchromatographisch keinerlei Veränderung nachweisen läßt, kann man schließen, daß keine *trans/cis*-Isomerisierung erfolgt. Das gleiche gilt für **13** · 4PF₆. Diese überraschenden Befunde deuten darauf hin, daß der tetrakationische Makrocyclus – ist er erst einmal um die TTF-Komponente geknüpft – die Protonierung und damit die Isomerisierung der TTF-Einheit wirksam verhindert^[21]. Diese Beobachtung könnte für die künftige Verwendung von TTF-haltigen Makrocyclen in der supramolekularen Chemie wichtig sein^[22].

Die Idee, Donor-Acceptor-Wechselwirkungen für die Synthese von Catenanen zu nutzen, stammt ursprünglich von Stoddart und seinen Mitarbeitern. Die hier vorgestellte Strategie einer templatgesteuerten Synthese zur Einbindung einer TTF-Einheit in Catenane ist nur der erste Schritt auf dem Weg zu einer ganzen Reihe von komplexeren, TTF-haltigen Catenanen. So sollten neuartige Catenantypen zugänglich werden, indem man die Hydrochinon- oder Hydroanthrachinon-Einheiten gegen andere elektronenreiche Systeme wie Hydronaphthochinone austauscht und mehrere TTF-Einheiten in den makrocyclischen Polyether einbezieht.

Experimentelles

3: In einer Stickstoffatmosphäre werden 1.09 g (2.0 mmol) **1** in 40 mL DMF gelöst. Unter Rühren wurde innerhalb von 10 min eine Lösung von Caesiumhydroxid-Monohydrat (0.74 g, 4.4 mmol) in Methanol (10 mL) zugetropft. Nach einer Stunde fortgesetzten Röhrens wurden dann diese Lösung und eine Lösung von **2** (1.0 g, 2.0 mmol) in DMF (50 mL) gleichzeitig zu 100 mL DMF gegeben; die Zugabe erfolgte unter Hochverdünnungsbedingungen und Röhren innerhalb von 10 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionslösung wurde weitere 2 h gerührt und anschließend im Vakuum aufkonzentriert. Der Rückstand löste sich teilweise in Dichlormethan (200 mL). Die resultierende Lösung wurde mit Wasser gewaschen (3 × 50 mL), getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum aufkonzentriert. Säulenchromatographie des ölichen Rückstands an Kieselgel mit CH₂Cl₂/EtOAc (5/1) als Laufmittel lieferte Verbindung **3** als orangefarbenes Öl (0.56 g, 36%). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.69$ (m, 4H), 3.04 (m, 8H), 3.69 (m, 12H), 3.81 (m, 4H), 4.10 (m, 4H), 6.85 (s) und 6.88 (s) (4H); EI-MS: m/z (%): 778(4), 776(11) [M^+], 537(5), 436(27), 404(71), 172(65), 54(100), 32(94); ber. für C₃₀H₃₆N₂O₆S₈: C 46.36, H 4.68, N 3.61; gef. C 46.12, H 4.49, N 3.77.

4: Die Reaktion von **3** mit **2** – analog wie für **3** beschrieben – lieferte **4** in 38% Ausbeute als orangefarbenes Öl. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.95$ (m, 8H), 3.60 (m, 24H), 3.80 (s, 8H), 4.10 (m, 8H), 6.84 (s) und 6.88 (s) (8H); EI-MS: m/z (%): 1008(18) [M^+], 883(10), 518(28), 414(40), 76(100), 45(77); ber. für C₄₂H₆₆O₁₂S₈: C 49.97, H 5.60; gef. C 49.89, H 5.72.

6: Ein orangefarbenes Öl, das aus **1** und **5** nach einem Verfahren, ähnlich dem zur Synthese von **3**, in 58% Ausbeute hergestellt wurde. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.39$ (t, 2H), 2.68 (t, 2H), 2.81 (t, 2H), 3.01 (t, 2H), 3.09 (m, 4H), 3.72–3.90 (m, 12H), 3.97 (m, 4H), 4.36 (m, 4H), 7.38 (m, 2H), 7.51 (m, 2H), 8.45 (m, 4H); EI-MS: m/z (%): 876(8) [M^+], 208(87), 76(100); ber. für C₃₈H₄₀N₂O₆S₈: C 52.02, H 4.61, N 3.19; gef. C 52.14, H 4.60, N 3.40.

7: Ein orangefarbener, ölicher Feststoff, der aus **5** und **6** in 54% Ausbeute erhalten wurde. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.84$ (m, 4H), 2.92 (m, 4H), 3.05 (m, 8H), 3.75 (m, 24H), 3.97 (m, 8H), 4.34 (m, 8H), 7.39 (m, 4H), 7.49 (m, 4H), 8.39 (m, 8H); PD-MS: m/z : 1209.4 [M^+]. Die Verbindung war instabil und wurde daher direkt für die nächste Stufe eingesetzt.

10 · 4PF₆, **11** · 4PF₆ und **12** · 4PF₆: **4** (200 mg, 0.2 mmol), **8** · 2PF₆ (71 mg, 0.1 mmol) und **9** (29 mg, 1.1 mmol) wurden in wasserfreiem DMF (15 mL) gelöst; diese Lösung wurde 10 d lang unter Stickstoff bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und CH₂Cl₂ (20 mL) zugegeben. Der grüne Feststoff wurde abfiltriert und mit CH₂Cl₂ (2 × 10 mL) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und im Vakuum aufkonzentriert, wobei 160 mg (80%) des Ausgangsmaterials **4** erhalten wurden. Der feste Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, Laufmittel: MeOH/2 M wäßrige NH₄Cl-Lösung/MeNO₂ (7/2/1)). Zwei blaue und eine braune Fraktion wurden von der Säule eluiert. Die gesammelte blaue Fraktion lieferte einen blauen Feststoff, der in MeOH angelöst wurde. Nach erneutem Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in einer minimalen Menge Wasser (etwa 8 mL) gelöst. Diese Lösung wurde bis zur vollständigen Auffüllung mit gesättigter wäßriger NH₄PF₆-Lösung versetzt. Das feste Produkt wurde abfiltriert (Celite), mit Wasser gewaschen, trockengesaugt und dann mit MeCN

extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurden 32 mg (15%) **10** · 4PF₆ als dunkelblauer Feststoff erhalten. Schmp. 220 °C (Zers.); ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 2.80$ (m, 4H; SCH₂), 3.21 (m, 4H; SCH₂), 3.71–4.12 (m, 40H; OCH₂), 5.66 (s, 8H; NCH₂), 6.32 (s, 8H; OC₆H₄), 7.63 (d, 4H; β -CH), 7.68 (s, 8H; C₆H₄CH₂), 7.80 (d, 4H; β -CH), 8.82 (d, 4H; α -CH), 9.01 (d, 4H; α -CH); ES-MS: m/z : 1437 [(3M – 4PF₆)⁴⁺], 1261 [(2M – 3PF₆)³⁺], 1008 [M^+], 909 [(M – 2PF₆)²⁺], 558 [(M – 3PF₆)³⁺], 382 [(M – 4PF₆)⁴⁺]; ber. für C₇₈H₈₈N₄O₁₂F₂₄P₄S₈ · 2H₂O: C 43.66, H 4.33, N 2.61; gef. C 43.74, H 4.51, N 3.05. Ähnlich wurden nach Aufarbeitung **11** · 4PF₆ (21 mg, 10%) und **12** · 4PF₆ (8 mg, 4%) erhalten. **11** · 4PF₆: dunkelblauer Feststoff, Schmp. 185 °C (Zers.); ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 3.01$ (t, 8H; SCH₂), 3.77–3.92 (m, 40H; OCH₂), 5.62 (s, 8H; NCH₂), 6.41 (s, 8H; OC₆H₄), 7.63 (s, 8H; C₆H₄CH₂), 7.82 (s, 8H; β -CH), 8.95 (s, 4H; α -CH); ES-MS: m/z : 1964 [(M – PF₆)⁴⁺], 1437 [(3M – 4PF₆)⁴⁺], 1261 [(2M – 3PF₆)³⁺], 909 [(M – 2PF₆)²⁺], 558 [(M – 3PF₆)³⁺], 382 [(M – 4PF₆)⁴⁺]; ber. für C₇₈H₈₈N₄O₁₂F₂₄P₄S₈ · 2H₂O: C 43.66, H 4.33, N 2.61; gef. C 43.88, H 4.19, N 2.67. **12** · 4PF₆: brauner Feststoff, Schmp. 200 °C (Zers.); ES-MS: m/z : 1964 [(M – PF₆)⁴⁺], 1437 [(3M – 4PF₆)⁴⁺], 1261 [(2M – 3PF₆)³⁺], 909 [(M – 2PF₆)²⁺], 558 [(M – 3PF₆)³⁺], 382 [(M – 4PF₆)⁴⁺]; ber. für C₇₈H₈₈N₄O₁₂F₂₄P₄S₈ · 2H₂O: C 44.03, H 4.27, N 2.63; gef. C 44.42, H 4.52, N 2.73. **12** · 4PF₆ liegt als Mischung von *trans*- und *cis*-Isomer vor, und seine ¹H-NMR-Signale sind schwer zuzuordnen.

13 · 4PF₆: 7 (360 mg, 0.2 mmol), **8** · 2PF₆ (71 mg, 0.1 mmol) und **9** (32 mg, 1.2 mmol) wurden in wasserfreiem DMF (40 mL) gelöst. Die Lösung wurde im Dunkeln bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck 21 d lang gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum ohne Wärmezufuhr entfernt und CH₂Cl₂ (30 mL) zugegeben. Das feste Material wurde abfiltriert und mit CH₂Cl₂ (2 × 20 mL) gewaschen. Aus den vereinigten organischen Phasen wurden nach Aufkonzentrieren 330 mg (92%) Ausgangsmaterial 7 zurückgewonnen. Der feste Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgetrennt. Nach dem Aufarbeiten wurden 9 mg (4%) **13** · 4PF₆ als dunkelblauer Feststoff erhalten. **13** · 4PF₆ konnte aber auch in einer Ausbeute von 27% nach 3 d unter Ultrahochdruck (10 kbar) bei Raumtemperatur erhalten werden. Schmp. 250 °C (Zers.); ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 2.70$ (m, 4H; SCH₂), 3.13 (m, 4H; SCH₂), 3.55 (m, 8H; OCH₂), 4.04 (s, 8H; OCH₂), 4.13 (m, 4H; OCH₂), 3.82 (m, 16H; OCH₂), 4.47 (m, 4H; OCH₂), 5.59 (dd, 8H; NCH₂), 6.95 (d, 4H; 1-CH(anth)), 7.32 (d, 4H; 4-CH(anth)), 7.35 (t, 4H; 2-CH(anth)), 7.50 (t, 4H; 3-CH(anth)), 7.60 (s, 8H; C₆H₄CH₂), 7.86 (d, 4H; β -CH), 8.13 (d, 4H; β -CH), 8.50 (dd, 4H; α -CH), 8.87 (dd, 4H; α -CH); ES-MS: m/z : 1587 [(3M – 4PF₆)⁴⁺], 1395 [(2M – 3PF₆)³⁺], 1009 [(M – 2PF₆)²⁺], 625 [(M – 3PF₆)³⁺], 432 [(M – 4PF₆)⁴⁺]; ber. für C₉₄H₉₆N₄O₁₂F₂₄P₄S₈: C 48.87, H 4.20, N 2.43; gef. C 49.00, H 3.99, N 2.27.

Eingegangen am 6. Juli 1995 [Z 8176]

Stichworte: Catenane · Kronenether · Selbstorganisation · Tetraphthalifulvalene

- [1] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, 1971.
- [2] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 795; b) A.-M. Albrecht-Gary, C.-O. Dietrich-Buchecker, Z. Saad, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 280.
- [3] a) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193; b) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Cordova, L. A. Godinez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1995**, 117, 1271; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445; d) P. R. Ashton, J. A. Preece, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *ibid.* **1994**, 789; e) P. R. Ashton, L. Perez-Garcia, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 571.
- [4] a) F. Vögtle, W. M. Müller, U. Müller, M. Bauer, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1295; b) M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4810; c) T. Lu, L. Zhang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *ibid.* **1993**, 115, 2542.
- [5] a) B. Girmay, J. D. Kilburn, A. E. Underhill, K. S. Varma, M. B. Hursthouse, M. E. Harman, J. Becher, G. Bojesen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1406; b) J. Becher, T. K. Hansen, N. Malhotra, G. Bojesen, S. Bøewadt, K. S. Varma, B. Girmay, J. D. Kilburn, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 175; c) T. Jørgensen, B. Girmay, T. K. Hansen, J. Becher, A. E. Underhill, M. B. Hursthouse, M. E. Harman, J. D. Kilburn, *ibid.* **1992**, 2907; d) T. K. Hansen, T. Jørgensen, P. C. Stein, J. Becher, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6403; e) T. K. Hansen, T. Jørgensen, F. Jensen, P. H. Thygesen, K. Christiansen, M. B. Hursthouse, M. E. Harman, M. A. Malik, B. Girmay, A. E. Underhill, M. Begtrup, J. D. Kilburn, K. Belmore, P. Roepstorff, J. Becher, *ibid.* **1993**, 58, 1359.
- [6] Einen Überblick über TTF in der supramolekularen Chemie geben T. Jørgensen, T. K. Hansen, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 41.

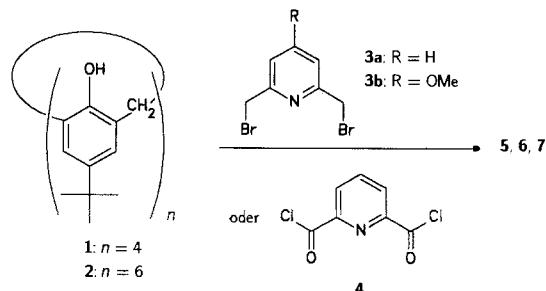
- [7] Einen Überblick über die Chemie von 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat geben N. Svenstrup, J. Becher, *Synthesis* **1995**, 215.
- [8] J. Becher, J. Lau, P. Lerche, P. Mørk, N. Svenstrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2715.
- [9] D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1584.
- [10] P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 923. Die in diesem Rotaxan verwendete TTF-Einheit war eine Diastereomerenmischnung.
- [11] Andere Catenanotypen: a) F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1619; b) S. Ottens-Hildebrandt, S. Meier, W. Schmidt, F. Vögtle, *ibid.* **1994**, *106*, 1818 bzw. **1994**, *33*, 1767; c) G. J. Gruter, F. J. J. Dekanter, P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12179; d) C. A. Hunter, *ibid.* **1992**, *114*, 5303; e) F. J. Carver, C. A. Hunter, R. J. Shannon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1277; f) M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagiwara, *Nature (London)* **1994**, *367*, 720; g) T. Jørgensen, J. Becher, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4339; h) D. Arnsbach, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Godi, C. P. Moore, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, T. J. Wear, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 33; i) S. Ottens-Hildebrandt, M. Nieger, K. Rissanen, J. Rouvinen, S. Meier, G. Harder, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 777; j) M. Bauer, W. M. Müller, U. Müller, K. Rissanen, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1995**, 649; k) M. Fujita, F. Ibukuro, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4175; l) J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 340.
- [12] N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis* **1994**, 809.
- [13] A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, F. M. Henglein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *613*, 185.
- [14] TTF-haltige makrocyclische Verbindungen sind in den meisten Fällen über Kupplungsreaktionen mit Trialkylphosphiten aus den entsprechenden Thionen hergestellt worden (siehe Lit. [6]). Es gibt nur wenige Berichte über die Synthese derartiger makrocyclischer Systeme aus TTF-haltigen Vorläufern (siehe Lit. [8]).
- [15] A. Castellan, M. Daney, J.-P. Desvergne, M.-H. Riffaud, H. Bouas-Laurent, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5215.
- [16] Die Isomere konnten nicht getrennt werden, weil sie sich in Lösung in Gegenwart von Säurespuren langsam ineinander umwandeln, was sich dünnenschichtchromatographisch nachweisen lässt. Im ersten Schritt (der 3 bzw. 6 liefert) entstehen keine 2,3-entschützten Produkte (das Dünnenschichtchromatogramm zeigt, daß außer unlöslichen linearen Oligomeren keine anderen wichtigen Produkte gebildet werden), obwohl Tetrathiafulvalen-2,3,6,7-tetrathiolat mit 8 Äquivalenten Caesiumhydroxid quantitativ hergestellt werden kann (siehe Lit. [12]).
- [17] P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *54/55*, 441.
- [18] Alle Spektren wurden mit einem Kratos-MS50TC-Gerät aufgenommen, das bei 4.7 kV Beschleunigungsspannung arbeitet und mit einer Elektrospray-Ionenquelle ausgestattet ist.
- [19] Ein derartiges Fragmentierungsmuster ist allem Anschein nach bisher nicht beobachtet worden; lediglich Signale von Ionen, die durch den Verlust von drei PF_6^- -Ionen aus Catenan-Dimeren entstehen, wurden beschrieben. Siehe P. R. Ashton, C. L. Brown, J. R. Chapman, R. T. Gallagher, J. F. Stoddart, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7771.
- [20] Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-250- oder einem Varian-500-Spektrometer bei 25 °C mit Standard-Pulssequenzen aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS.
- [21] Unsymmetrische TTF-Verbindungen isomerisieren normalerweise unter Säurekatalyse leicht. Es wurden zwei Methoden beschrieben, um die wechselseitige Konfigurationsumwandlung von TTF-haltigen Makrocyclen zu steuern. Die erste nutzt den Unterschied in der Ringspannung zwischen *trans*- und *cis*-konfigurierter Verbindung, siehe Lit. [5] und F. Bertho-Thoraval, A. Robert, A. Souizi, K. Boubeker, P. Batail, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 843. Bei der zweiten Methode wurde die Ein-Elektronen-Oxidation von [12]- und [14]Tetrathiafulvalenophanen genutzt, um die *trans/cis*-Isomerisierung zu steuern. Siehe K. Boubeker, C. Lenoir, P. Batail, R. Carlier, A. Tallec, M.-P. Le Paillard, D. Lorcy, A. Robert, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1379. In all diesen Fällen wurde die Planarität der neutralen TTF-Untereinheiten jedoch durch die kurzkettige Verknüpfung ihrer entgegengesetzten Enden verhindert. Wir stellen fest, daß die Selbstorganisation zum Catenan unterbleibt, wenn 8 · 2 PF_6^- und 9 mit einem Makrocyclus umgesetzt werden, der eine nichtplanare TTF-Einheit und eine Hydrochinon-Komponente enthält (Z.-T. Li, J. Becher, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [22] Wir haben die Möglichkeit einer photochemischen Isomerisierung dieser Catenane bisher nicht untersucht.

Konkave Reagentien auf Calixarenbasis**

Haymo Ross und Ulrich Lüning*

Die hohe (Stereo)selektivität eines Enzyms wird vor allem durch die konkave Umgebung des aktiven Zentrums hervorgerufen. Einfach strukturierte Reagentien verhalten sich dagegen vergleichsweise unselektiv. Nach dem Konzept der konkaven Reagentien kann die Selektivität von Standardchemikalien durch Einbindung in eine konkave Umgebung erhöht werden^[1, 2]. Ähnlich einer Glühbirne im Lampenschirm ist die funktionelle Gruppe der konkaven Reagentien in einen Bimakrocyclus eingebaut. Auf mehreren Synthesewegen sind bisher konkave Pyridine, Phenanthroline, Carbonsäuren und Thiolacetate zugänglich^[2]: Die Einheit mit der funktionellen Gruppe, z.B. ein Pyridinring^[1–3], wird entweder zunächst zu einem Monomakrocyclus und anschließend zu einem Bimakrocyclus umgesetzt oder aber in einer Eintopfreaktion direkt in einen Bimakrocyclus überführt. Häufig sind dabei Verdünnungsbedingungen anzuwenden.

Unser Ziel war nun, mit einer neuen Synthesestrategie zu konkaven Reagentien zu gelangen: Ein leicht zugänglicher Makrocyclus sollte mit einem Synthesebaustein überbrückt werden, der die funktionelle Gruppe enthält. Calixarene^[4] schienen hierfür gut geeignet zu sein, da sie die Bedingung der leichten Zugänglichkeit erfüllen und regioselektiv überbrückt werden können. Beispiele für Überbrückungen von *p*-*tert*-Butylcalix[4]arenen **1** sind seit längerem bekannt^[5], in letzter Zeit ist auch über Überbrückungen des größeren *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren **2** berichtet worden^[6]. Bei den Brücken handelt es sich meistens entweder um flexible aliphatische Ketten oder Polyetherketten oder aber um starre Einheiten, deren Geometrie gut auf die der Calixarene **1** bzw. **2** abgestimmt ist^[6–8]. Saure oder basische funktionelle Gruppen in den Brücken sind die Ausnahme. So ist zum Zwecke der Alkalimetallkomplexierung ein mit einer 2,6-Dianisylpyridin-Einheit überbrücktes Calix[4]aren dargestellt worden^[9]. Dieses ist jedoch keine konkav Base, da sein Pyridinstickstoffatom von außen besser zugänglich ist als durch den Calixarenenhohlraum.



Unsere Versuche, *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren **1** mit 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin **3a** zu überbrücken, führten in einer [2 + 2]-Cyclisierung zum Biscalix[4]aren **5** (Schema 1). Dieses ist ebenfalls keine konkav Base, da die Pyridinstickstoffatome nicht in die

[*] Prof. Dr. U. Lüning, Dipl.-Chem. H. Ross
Institut für Organische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel
Telefax: Int. + 431/880-1558
E-mail: noc03@rz.uni-kiel.d400.de

[**] Konkave Reagentien, 16. Mitteilung. Wir danken Frau G. Kohlmeyer-Yilmaz für die Durchführung der NMR-Titrationen. – 15. Mitteilung: U. Lüning, M. Müller, M. Gelbert, K. Peters, H. G. von Schnerring, M. Keller, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2297–2306.