

- [1] E. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546–552.
 [2] C. Baerlocher, L. B. McCusker, R. Chiapetta, *Microporous Mater.* **1994**, *2*, 269–280.
 [3] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**, S. 56.
 [4] J. M. Thomas, M. Audier, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1221–1222; M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, R. A. Beyerlein, M. E. Leonowicz, D. E. W. Vaughan, *ibid.* **1986**, 1211–1213; J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, D. E. W. Vaughan, K. G. Stohmaier, W. J. Mortier, *ibid.* **1989**, 493–495; J. A. Martens, P. A. Jacobs, S. Cartledge, *Zeolites* **1989**, *9*, 423–427; S. Ernst, G. T. Kokotailo, J. Weitkamp, *ibid.* **1987**, *7*, 180–182; M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, D. E. W. Vaughan, R. A. Beyerlein, S. B. Rice, C. B. deGruyter, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1988**, *111*, 177–190; D. E. W. Vaughan (Exxon), *Eur. Pat. Appl.* 315461, **1988** [*Chem. Abstr.* **108**, 115126m]; D. E. W. Vaughan, M. G. Barret (Exxon), US-A 4333859, **1982** [*Chem. Abstr.* **98**, 75170n]; J. Jiric (Mobil Oil), *ibid.* 3972983, **1976** [*Chem. Abstr.* **86**, 92954r]; *ibid.* 4021331, **1977** [*Chem. Abstr.* **86**, 195783p]; V. Fülöp, G. Borbély, H. K. Beyer, S. Ernst, J. Weitkamp, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 2127–2139.
 [5] M. W. Anderson, K. S. Pachis, F. Prébin, S. W. Carr, O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1660–1664.
 [6] O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, J.-O. Bovin, D. Watanabe, S. W. Carr, M. W. Anderson, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 452–458.
 [7] T. Ohsuna, O. Terasaki, V. Alfredsson, J.-O. Bovin, D. Watanabe, S. W. Carr, M. W. Anderson, *Proc. R. Soc. London A*, im Druck.
 [8] J. P. Arhancet, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 567–569.
 [9] S. L. Burkett, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 265–282.
 [10] A. L. Weisenhorn, J. E. MacDougall, S. A. C. Gould, S. D. Cox, W. S. Wise, J. Massie, P. Maiwald, V. B. Elings, G. D. Stucky, P. K. Hansma, *Science* **1990**, *247*, 1330–1333; J. E. MacDougall, S. D. Cox, G. D. Stucky, A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma, W. S. Wise, *Zeolites* **1991**, *11*, 429–433; M. Komiyama, T. Yashima, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1994**, *33*, 3761–3763.
 [11] S. Manne, J. P. Cleveland, G. D. Stucky, P. K. Hansma, *J. Cryst. Growth* **1993**, *130*, 333–340; S. D. Durbin, W. E. Carlson, *ibid.* **1992**, *122*, 71–79.
 [12] P. E. Hillner, A. J. Gratz, S. Manne, P. K. Hansma, *Geology* **1992**, *20*, 359–362; P. E. Hillner, S. Manne, A. J. Gratz, P. K. Hansma, *Ultramicroscopy* **1992**, *42*, 1387–1393; A. J. Gratz, S. Manne, P. K. Hansma, *Science* **1991**, *251*, 1343–1346.
 [13] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Phil. Trans. R. Soc. A* **1951**, *243*, 299–358.

Kontrollierter Aufbau nanometergroßer, metallorganischer Dendrimere**

Wilhelm T. S. Huck, Frank C. J. M. van Veggel* und David N. Reinhoudt*

Die Synthese von wohldefinierten nanometergroßen Strukturen ist von beachtlichem Interesse^[1]. Da der Aufbau solcher Strukturen durch Knüpfung kovalenter Bindungen mehrstufige Synthesen erfordert^[2], wurden Strategien unter Nutzung von Selbstorganisation über nichtkovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen entwickelt. Whitesides et al.^[3] erhielten aus Melamin und Barbitursäure infolge starker Wasserstoffbrückenbindungen stabile rosettenförmige

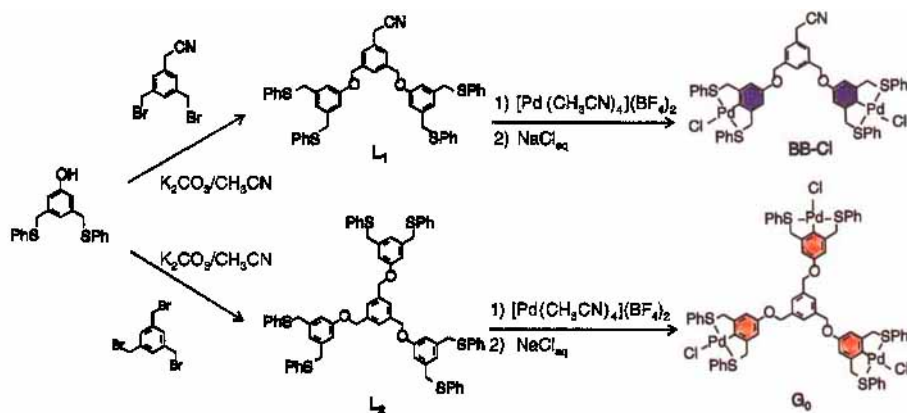
[*] Dr. Ir. F. C. J. M. van Veggel, Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt
 Drs. W. T. S. Huck
 Laboratory of Organic Chemistry and MESA Research Institute
 University of Twente
 P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)
 Telefax: Int. +53 4894645
 E-mail: orgchem@ct.utwente.nl

[**] Diese Arbeit wurde von der Dutch Foundation for Chemical Research (SON) gefördert. Unser Dank gilt Prof. N. Nibbering und R. Fokkens, Universität Amsterdam, für die Anfertigung der Elektrospray-Massenspektren.

Strukturen. Auch die nanotubulären Assoziat von Ghadiri et al.^[4] sind ein schönes Beispiel für solche durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte Überstrukturen. Dative Bindungen zu Übergangsmetallen können ebenfalls zur Selbstorganisation genutzt werden. Lehn gelang durch Koordination von Übergangsmetallatomen mit Oligopyridinen der Aufbau von Dreifachhelices, Leiterpolymeren und molekularen Gittern^[5]. Von uns ist eine durch Uranyl-Kationen vermittelte Selbstorganisation von kleinen Aggregaten und von Polymeren mit bandartiger Struktur beschrieben worden^[6]. Wir berichten nun darüber, wie sich über einen kontrollierten Aufbau metallorganische Dendrimere herstellen lassen.

Dendrimere sind reizvolle, nanometergroße Verbindungen mit einer sehr spezifischen Architektur^[7, 8]. Ihre Herstellung gelingt sowohl über konvergente als auch über divergente Routen^[9], wobei eine mit jeder Generation steigende Zahl kovalenter Bindungen geknüpft wird. Einige wenige Dendrimere, die Übergangsmetalle enthalten, wurden beschrieben^[10]: van Koten et al. haben metallierte Dendrimere als homogene Katalysatoren eingesetzt^[11]. Balzani et al. berichteten über eine Synthese von metallorganischen Dendrimern mit Übergangsmetallatomen in jeder Generation, wobei abwechselnd Umsetzungen an den Metallzentren und Schutzgruppenmanipulationen an den Liganden durchgeführt wurden^[12]. Dagegen wurden von Achar und Puddephat Dendrimere durch oxidative Additionen an Pt^{II}-Komplexe aufgebaut^[13].

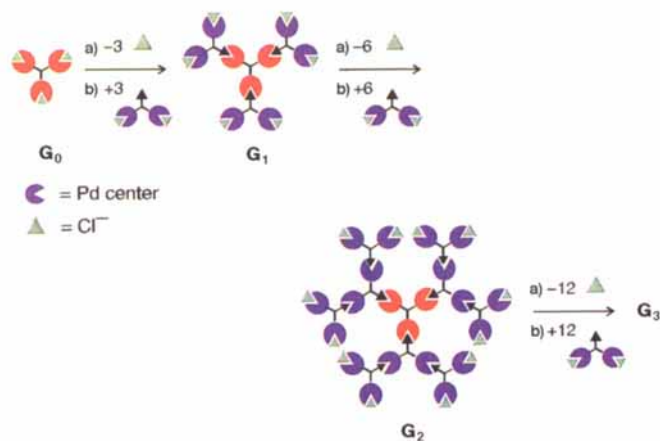
Erst kürzlich haben wir einen Zugang zu großen, kugelförmigen Organopalladiumkomplexen über eine „echte“ Selbstorganisation beschrieben^[14]. Wir berichten hier über die kontrollierte Anwendung dieses Prozesses zur Herstellung von metallorganischen Dendrimern der ersten, zweiten und dritten Generation. Unser Synthesekonzept beruht auf einer kontrollierten Assoziation von Bausteinen, die alle notwendigen Informationen enthalten, unter Nutzung der Koordinationschemie von Pd^{II} (Schema 1). Dazu haben wir im Baustein **BB-Cl** (siehe Sche-



Schema 1. Schematische Darstellung des kontrollierten Aufbauprozesses.

ma 2) zwei kinetisch inerte, dreizählige „Pinzetten“-Liganden und eine labil koordinierende Cyanogruppe vereint. Der Zentralbaustein **G₀** ist C₃-symmetrisch und hat drei Palladiumzentren.

Durch vorübergehendes Schützen der Metallzentren mit stark koordinierenden Cl⁻-Ionen wird eine Koordination der Cyanogruppen vermieden. Das weitere Wachstum des Palladiumkomplexes **G₀** wird durch Austausch der Cl⁻- durch nichtkoordinierende BF₄⁻-Ionen mit AgBF₄ erreicht. Addition von drei Äquivalenten des geschützten Bausteins **BB-Cl** liefert die nächste Generation, **G₁**. Durch zweimaliges Wiederholen dieser



Schema 2. Synthese der Bausteine des Dendrimers.

Sequenz ist es möglich, ein metallorganisches Dendrimer der dritten Generation, G_3 , aufzubauen.

Die Herstellung von **BB-Cl** und von G_0 (Schema 2) geht aus von einem S-C-S-Liganden, der in sieben Stufen aus Dihydroxyisophthalsäure zugänglich ist^[14]. Er wurde durch Kupplung mit Dibromcyanamessitylen zum Dendrimerbaustein L_1 oder durch Reaktion mit einem Tribrommesitylen-Spacer zu L_2 umgesetzt. Einfache Cyclopalladierung von L_1 und L_2 mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ ^[15] führt zu den Bis- bzw. Tris-Palladiumkomplexen in quantitativer Ausbeute, die mit wässriger NaCl-Lösung direkt in die Chloro-Komplexe **BB-Cl** bzw. G_0 umgewandelt werden. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Befunde deuten darauf hin, daß die Palladierung quantitativ und mit hoher Selektivität an der durch beide S-Donoratome aktivierten Position stattfindet. Ein breites Singulett der CH_2S -Protonen bei $\delta = 4.4$ ist mit einem langsamen Konformationswechsel des fünfgliedrigen Palladarings in Einklang, und das Fehlen eines Singulett bei $\delta = 6.85$ weist auf die Vollständigkeit der Cyclopalladierung hin. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 97/3) wurden **BB-Cl** und G_0 in 70 bzw. 40% Ausbeute isoliert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von G_0 – G_3 .

G_0 : Schmp. 164–166 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.81$ (m, 12H; Ar_5H), 7.39 (s, 3H; Ar_1H), 7.35 (m, 18H; Ar_3H), 6.63 (s, 6H; $\text{Ar}_{\text{Pd}}\text{H}$), 4.93 (s, 6H; CH_2O), 4.53 (br. s, 12H; CH_2S); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 156.5$, 150.2, 137.7, 132.3, 131.4, 129.8, 129.7, 109.2, 69.8, 517.7; ES-MS: m/z : 1516.2 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; C,H-Analyse ($\text{C}_{60}\text{H}_{55}\text{O}_3\text{S}_6\text{Pd}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): ber. C 52.78, H 3.79, gef. C 52.51, H 3.70

G_1 : Schmp. 154–157 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 7.63$ (m, 36H; Ar_5H), 7.45 (s, 3H; Ar_1H), 7.40 (s, 9H; Ar_3H), 7.29 (m, 54H; Ar_3H), 6.62 (s, 18H; $\text{Ar}_{\text{Pd}}\text{H}$), 4.93 (s, 18H; CH_2O), 4.49 (br. s, 36H; CH_2S); 3.78 (s, 6H; CH_2CN); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2 , 80 °C): $\delta = 153.1$, 147.0, 145.8, 134.9, 128.3, 127.9, 126.4, 125.8, 106.1, 46.2, 19.8; ES-MS: m/z : 4759.5 $[\text{M}-2\text{Cl}-2\text{BF}_4]^+$; Elementaranalyse ($\text{C}_{219}\text{H}_{177}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{F}_{22}\text{S}_{18}\text{Cl}_6\text{Pd}_6 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$): ber. C 51.47, H 3.58, N 1.11, Cl 4.20; gef. C 51.99, H 3.74, N 1.33, Cl 4.09

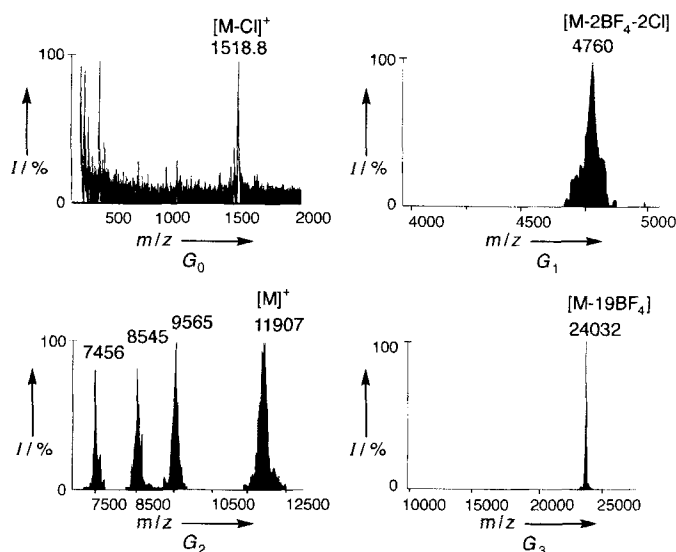
G_2 : Schmp. 148–152 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 7.75$ (m, 84H; Ar_5H), 7.4 (m, 156H; Ar_3H), 6.75 (s, 42H; $\text{Ar}_{\text{Pd}}\text{H}$), 5.00 (s, 42H; CH_2O), 4.54 (br. s, 84H; CH_2S); 3.89 (s, 18H; CH_2CN); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2 , 80 °C): $\delta = 153.1$, 147.0, 145.8, 134.9, 128.2, 127.9, 126.5, 125.8, 122.8, 106.1, 66.2, 46.2, 19.8; ES-MS: m/z : 11907.0 $[\text{M}]^+$; Elementaranalyse ($\text{C}_{519}\text{H}_{426}\text{B}_9\text{N}_9\text{O}_9\text{F}_{36}\text{S}_{42}\text{Cl}_{12}\text{Pd}_{21} \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$): ber. C 51.99, H 3.62, N 1.29, Cl 3.53; gef. C 51.74, H 3.75, N 1.86, Cl 3.16

G_3 : Schmp. 139–142 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 7.7$ (m, 180H; Ar_5H), 7.5 (m, 336H; Ar_3H), 6.8 (s, 90H; $\text{Ar}_{\text{Pd}}\text{H}$), 5.0 (s, 90H; CH_2O), 4.5 (br. s, 180H; CH_2S), 3.9 (s, 42H; CH_2CN); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2 , 80 °C): $\delta = 153.1$, 147.0, 145.8, 134.9, 128.2, 127.9, 126.5, 125.8, 122.8, 106.1, 66.2, 46.2, 19.8; ES-MS: m/z : 24032 $[\text{M}-19\text{BF}_4]^+$; Elementaranalyse ($\text{C}_{1119}\text{H}_{918}\text{B}_{21}\text{N}_{21}\text{O}_{45}\text{F}_{84}\text{S}_{90}\text{Cl}_{24}\text{Pd}_{45} \cdot 10\text{CH}_3\text{NO}_2$): ber. C 51.16, H 3.60, N 1.74, Cl 3.22; gef. C 51.16, H 3.61, N 2.22, Cl 3.21

Der Zentralbaustein G_0 wurde durch Mischen mit drei Äquivalenten AgBF_4 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Nitromethan}$ (1/1) aktiviert und durch Zugabe von drei Äquivalenten **BB-Cl** zu G_1 umgesetzt. Durch Wiederholung dieser Prozedur wurden so auf einfache Weise die Generationen metallorganischen Dendrimers, G_2 und G_3 , erhalten. Die Komplexe wurden durch Filtration (Diatomeenerde) und Säulenchromatographie an Umkehrphasen-Kieselgel (Nitromethan) von ausgefallenem Silberchlorid befreit und als gelbe Fraktionen in quantitativer Ausbeute erhalten (Tabelle 1). Allerdings ist es nicht notwendig, die Zwischengenerationen zu isolieren, so daß die Synthese einer n -ten Generation des metallorganischen Dendrimers als Eintopf-Reaktion durchgeführt und durch die wiederholte Zugabe von AgBF_4 und **BB-Cl** gesteuert werden kann. Die Dendrimere G_1 – G_3 wurden ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-spektroskopisch^[16], durch Elektrospray(ES)-Massenspektrometrie und elementaranalytisch vollständig charakterisiert.

Wegen der hohen Symmetrie der Zentraleinheit und der großen Ähnlichkeit der Bausteine sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von G_1 – G_3 bemerkenswert einfach. Auf das Vorliegen der gewünschten Verbindung kann aus dem Intensitätsverhältnis der Signale der CH_2CN - und CH_2O -Protonen geschlossen werden, das für G_1 1:3, für G_2 3:7 und für G_3 1:2 beträgt. Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von G_3 sind zum Teil verbreitert, was auf sterische Spannungen in den ersten Generationen deutet. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigen keine Signalverschiebungen beim Übergang von G_0 zu G_3 ^[17].

Die transformierten ES-Massenspektren (Abb. 1)^[18] zeigen Signale bei m/z 1516.2 ($[\text{G}_0-\text{Cl}]^+$), 4783.5 ($[\text{G}_1-2\text{BF}_4]^+$),

Abb. 1. ES-Massenspektren von G_1 – G_3 .

11907.0 ($[\text{G}_2]^+$) und 24030.2 ($[\text{G}_3-19\text{BF}_4]^+$). Der Verlust der Anionen findet im Spektrometer statt, wobei mehrfach geladene Ionen gebildet werden, die für die Bestimmung der Molekülmassen geeignet sind^[19].

An G_0 – G_3 wurden Kraftfeldrechnungen^[20] durchgeführt. Die quadratisch-planare Koordinationssphäre der Palladiumzentren ist gut erhalten. Darüber hinaus wird deutlich, daß die Dendrimere ab der zweiten Generation recht stark verknäuel sind (Abb. 2).

Unsere Arbeiten belegen erstmals die Möglichkeit, nanometergroße metallorganische Verbindungen einfach und kontrol-

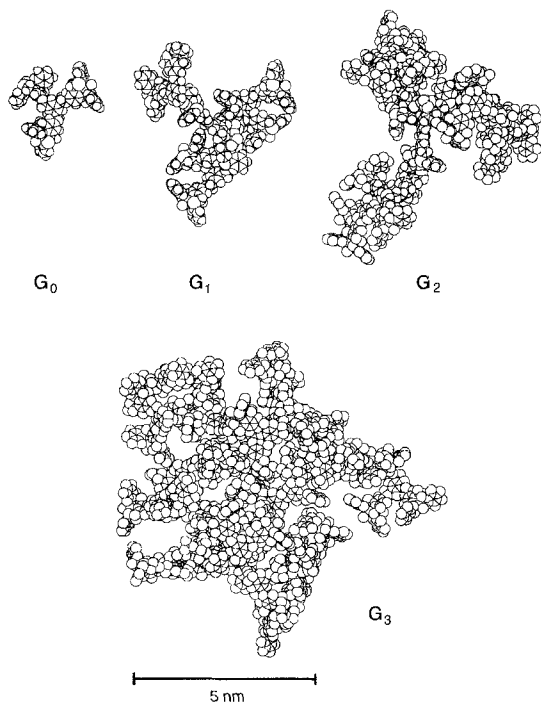


Abb. 2. Durch Kraftfeldrechnungen ermittelte Energieminimumstrukturen von G_0 – G_3 .

liert aufzubauen. Mit der beschriebenen Methode steht ein neues und vielseitiges Werkzeug zur Synthese von Dendrimern zur Verfügung. Darüber hinaus sollte es nach diesem Konzept möglich sein, die Metallatome in den Generationen, die koordinierenden Liganden sowie die Struktur der Zentraleinheit zu variieren.

Eingegangen am 29. Dezember 1995 [Z 8690]

Stichworte: Dendrimere · Palladiumkomplexe · Supramolekulare Chemie

[1] Übersichtsartikel: G. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, *15*, 612–648.
 [2] Zur Synthese eines Rezeptormoleküls mit einem nanometergroßen Hohlraum siehe: P. Timmerman, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, W. P. van Hoorn, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1313–1316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1292–1295.
 [3] J. P. Mathias, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4326–4340.
 [4] N. Khazanovich, J. R. Granja, D. E. McRee, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6011–6012.
 [5] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 139–197, zit. Lit.
 [6] D. M. Rudkevich, W. Verboom, Z. Brzozka, M. J. Palys, W. P. R. V. Stauthamer, G. J. van Hummel, S. M. Franken, S. Harkema, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4341–4351.
 [7] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–156; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175.
 [8] J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226–1229.
 [9] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638–7642.
 [10] Y. H. Liao, J. R. Moss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1774–1777; G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. W. Cargill Thompson, *ibid.* **1993**, 925–927; M. F. Ottaviani, S. Bossmann, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 661–671; A. Miedaner, C. J. Curits, R. M. Barkley, D. L. Dubois, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5483–5498; G. R. Newkome, R. Guther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Peréz-Cordero, H. Luftmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2159–2162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2023–2026.
 [11] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659–662.
 [12] S. Campagna, G. Dentì, S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, V. Ricevuto, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 211–221.

[13] S. Achar, R. J. Puddephat, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 847–849.
 [14] W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, B. L. Kropman, D. H. A. Blank, E. G. Keim, M. M. A. Smithers, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8293–8294.
 [15] S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1395–1397.
 [16] Die Koordination der Cyanogruppen ergibt sich aus der charakteristischen Verschiebung von 2252 cm^{-1} (freies $\text{C}\equiv\text{N}$) nach 2290 cm^{-1} : B. N. Storrhoff, H. C. Lewis, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 1–23.
 [17] M. H. P. van Genderen, M. W. P. L. Baars, J. C. M. van Hest, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 573–574.
 [18] Die Signale bei niedrigeren m/z -Werten im Spektrum von G_2 , entsprechen Spezies nach dem Verlust von einem, zwei oder drei Dendrimerausteilen sowie von Anionen.
 [19] Beispiele für den Verlust von Gegenionen: E. Leize, A. van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 990–993; G. Hopfgartner, C. Piguet, J. D. Henion, A. F. Williams, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1759–1766.
 [20] Universal-Kraftfeld im Cerius²-Programmpaket: A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.

Molekulare Kästen auf der Basis von Calix[4]aren-Doppelrosetten**

Remko H. Vreekamp, John P. M. van Duynhoven, Martin Hubert, Willem Verboom und David N. Reinhoudt*

Dem Aufbau von nichtkovalent gebundenen Übermolekülen mit definierter Zusammensetzung gilt seit einigen Jahren wachsende Aufmerksamkeit. Die Erforschung der molekularen Selbstorganisation verspricht Informationen darüber, wie Wechselwirkungen zwischen Molekülfunktionen zu Einheiten mit neuen Formen und Funktionen führen. Diese können wie wie Kästen^[1,2], Kanäle^[3] oder komplexere dreidimensionale Netzwerke und andere diskrete Aggregate aufgebaut sein^[4–6]. Die bislang beschriebenen, von nichtkovalenten Wechselwirkungen zusammengehaltenen molekularen Kästen weisen alle recht kleine Hohlräume auf, da sie durch Dimerisierung zweier Moleküle mit konkaver Struktur entstehen^[2].

Kürzlich wurden von uns Rezeptoren mit großen hydrophoben Hohlräumen durch kovalente Verknüpfung von Calix[4]arenen und Resorcin[4]arenen hergestellt^[7]. Die Eigenschaften der erhaltenen Moleküle ermutigten uns, Calix[4]aren^[8] als Baustein zu verwenden, da es eine starre, konkave Oberfläche aufweist.

Wir beschreiben hier große, durch Selbstorganisation entstehende Kästen, die eine Doppelrosetten-Struktur aufweisen. Das Calix[4]aren-Gerüst^[9] dient als Abstandhalter zwischen den Rosetten, und es richtet die wasserstoffverbrückten Gruppen aus. So beträgt der Abstand zwischen den beiden Rosettenzentren CPK-Molekülmodellen^[10] zufolge 8.5 Å. Die Bildung der Rosette ist das Resultat der Wasserstoffbrücken zwischen Melamin-Einheiten und Barbitur- sowie Cyanursäure-Derivaten.

*] Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. Ir. R. H. Vreekamp, M. Hubert, Dr. W. Verboom
 Laboratory of Organic Chemistry and MESA Research Institute
 University of Twente
 P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)
 Telefax: Int. + 53/4894645
 E-mail: orgchem@ct.utwente.nl

Dr. J. P. M. van Duynhoven
 Laboratorium für Chemische Analyse, Universität Twente

**] Wir danken der Akzo Nobel Central Research b.v. für die finanzielle Unterstützung.