

Die zweite charakteristische Flip-Flop-Anordnung ist auf das β -CD-Molekül beschränkt, in dem zwischen allen Hydroxygruppen O(2), O(3) benachbarter Glucosereste intramolekulare Flip-Flop-Brücken gebildet werden (Fig. 2); die Hydroxy-H-Atome, die nicht an den Flip-Flop-Bindungen beteiligt sind, partizipieren an Wasserstoffsbrückenbindungen zu „externen“ Hydroxygruppen.

Die Bildung der Flip-Flop-Wasserstoffsbrücken zwischen O(2) und O(3) wird begünstigt durch einen fast idealen O(2)···O(3)-Abstand (Mittelwert 2.85 Å), der wenig größer ist als der Standard von 2.75–2.80 Å. Außerdem bestehen zwischen H-Atomen in O(2),O(3)-Flip-Flop-Brücken und den benachbarten glucosidischen O(4)-Atomen engere Kontakte (2.23(5)–2.58(2) Å) als dem idealen van-der-Waals-Abstand H···O von 2.6 Å entspricht; dies deutet auf eine Anziehung hin, die jedoch schwächer ist als in normalen O—H···O-Wasserstoffsbrücken mit wesentlich kürzeren H···O-Abständen von ca. 1.8 Å.

Die Flip-Flop-Brücken sollten allgemein von Bedeutung sein in Systemen, bei denen ähnlich wie in β -CD besondere sterische Verhältnisse günstige Voraussetzungen bieten. Dazu gehören vor allem Polysaccharide wie Stärke, die eine schraubenförmige Struktur hat – gleichgültig, ob man die A-, B- oder V-Form betrachtet – und stets benachbarte O(2),O(3)-Hydroxygruppen aufweist. Flip-Flop-Brücken sind aufgrund zweier energetisch nahezu gleichwertiger Zustände entropisch begünstigt gegenüber normalen O—H···O-Brücken. Für die Einbindung der Wasserstoffsatome an O(2),O(3) in besonders starke intramolekulare Wechselwirkungen spricht auch der H/D-Austausch, der für β -CD deutlich geringer ist als für α -CD und Stärke.

Eingegangen am 22. April,
in veränderter Fassung am 29. September 1983 [Z 351]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1191–1202

- [1] J. Szejtli: *Cyclodextrins and their Inclusion Complexes*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1982; W. Saenger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 344.
- [4] B. Klar, B. Hingerty, W. Saenger, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 1154.
- [7] W. Saenger, C. Betzel, B. Hingerty, G. M. Brown, *Nature (London)* 296 (1982) 581.
- [8] T. Fujiwara, M. Yamazaki, Y. Tomizu, R. Tokuoka, K.-I. Tomita, T. Matsuo, H. Suga, W. Saenger, *Nippon Kagaku Kaishi* 1983, 181.
- [10] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 2680; F. Hollander, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 4699.
- [13] G. A. Jeffrey, S. Takaji, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 264.

[2]-Cyclohexatetracontan]-[Cyclooctacosan]-catenan, das erste Kohlenwasserstoff-Catenan**

Von Gottfried Schill*, Norbert Schweickert, Hans Fritz und Walter Vetter

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Catenane wurden von uns aus Praecatenanen durch spezifische Spaltung bestimmter Bindungen erhalten^[1]. Die so synthetisierten [2]-Catenane enthalten in einem Makrocyclus einen chinoiden Kern und im anderen Makrocyclus

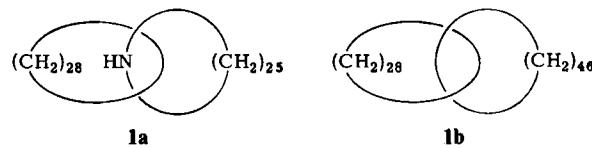
[*] Prof. Dr. G. Schill, N. Schweickert
Institut für Organische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. H. Fritz
Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel (Schweiz)

Dr. W. Vetter
Hoffmann-La Roche AG, CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

noch ein Stickstoffatom. Durch chemische Abbaureaktionen wurde daraus **1a**, das bisher einfachste Catenan, synthetisiert^[2]. Wir haben nun das Catenan **1b**, den ersten Kohlenwasserstoff dieser Verbindungsklasse, hergestellt und rein isoliert^[3,4].

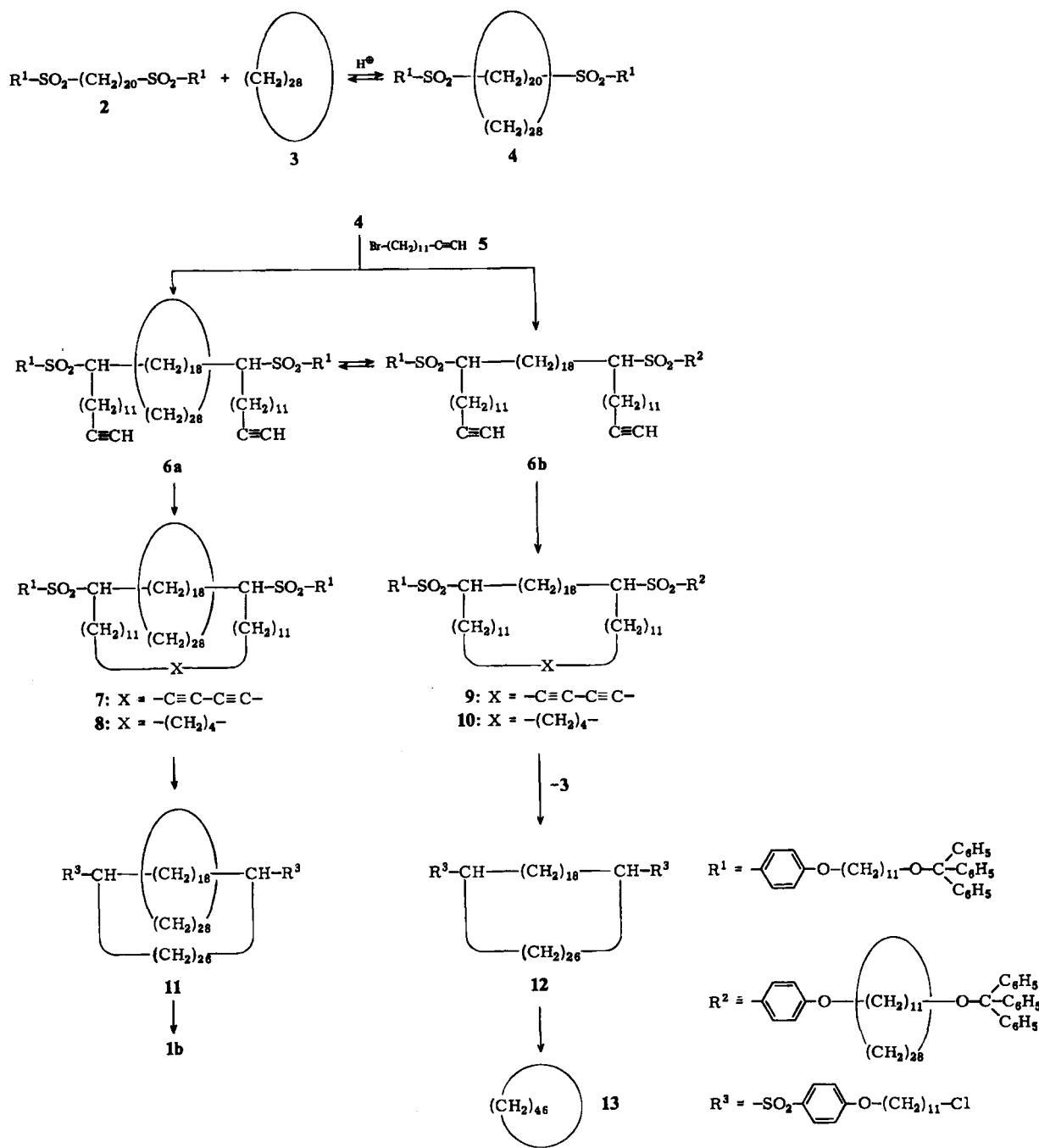


In Anlehnung an die Arbeiten von Harrison zur Synthese von Rotaxanen^[5] wurde die hantelförmige Verbindung **2** mit Cyclooctacosan **3** und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator 1 h auf 100°C erwärmt. In einer Gleichgewichtsreaktion bildet sich hierbei infolge reversibler Trityl-ether-Spaltung das Rotaxan **4** (10% Ausbeute, farbloses Öl). **4** wurde mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran (THF)/Hexamethylphosphorsäuretriamid bei –55°C zweifach metalliert und mit 13-Brom-1-tridecin **5** zu **6** (50%, farbloses Öl) alkyliert. **6** besteht laut Dünn-schichtchromatogramm (Al_2O_3 , Petrolether/THF = 4 : 1) aus zwei Verbindungen mit ähnlichem R_f -Wert. Nach mehrstündigem Aufbewahren des Chromatogramms und erneuter Entwicklung in der zweiten Dimension bildet sich wiederum das gleiche Fleckenmuster. Wir erklären diesen Befund damit, daß ein Gemisch der translationsisomeren^[6] Rotaxane **6a** und **6b** vorliegt, deren Umwandlungsbarriere bei Raumtemperatur gerade genügend groß ist, um eine Trennung zu ermöglichen.

Durch Glaser-Oxidation des Isomerengemisches **6a**, **b** in Ether/Pyridin unter Zusatz von Kupfer(II)-acetat und nachfolgende katalytische Hydrierung der Cyclisierungsprodukte **7** und **9** wurde ein Gemisch des Catenans **8** und des Rotaxans **10** erhalten. Zur Trennung der beiden Verbindungen wurden die Triphenylmethyl-Gruppen säurekatalysiert abgespalten und mit Triphenylphosphoran/Tetrachlormethan die beiden Dichloride **11** und **12** hergestellt. Aus dem Catenan **11** (farbloses, viskoses Öl) wurde durch reduktive Spaltung mit Natriumamalgam in THF/Ethanol und katalytische Hydrierung das Catenan **1b** (90%, farblose Kristalle aus Ethanol, F_p = 58–59.5°C) gewonnen (Cyclooctacosan **3**: F_p = 47–48°C, Cyclohexatetracontan **13**: F_p = 81–83°C).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz, CDCl_3 , 30°C) zeigt **1b** zwei Signale bei δ = 29.65 und 29.61 für den 28- bzw. 46gliedrigen Ring. Im Vergleich zu den beiden isolierten Makrocyclen sind die Signale bei dem 28gliedrigen Ring um 0.52 ppm und bei dem 46gliedrigen Ring um 0.11 ppm nach tieferem Feld verschoben. Eine ähnliche Verschiebung war bereits für den 28gliedrigen Ring eines anderen Catenans beobachtet worden^[7]. Mit großer Wahrscheinlichkeit verursachen van-der-Waals-Wechselwirkungen diese Tieffeldverschiebungen. Damit ist in Einklang, daß der 46gliedrige Ring die geringere Verschiebung aufweist, da hier die Wechselwirkungen über mehr Kohlenstoffatome verteilt sind.

Das Elektronenstoß(EI)-Massenspektrum (70 eV, 240°C, Direkteinlaß) zeigt das Molekülion des Catenans **1b** als Peak (m/z 1036) geringer Intensität (0.7% des Basis-peaks bei m/z 57). Die beiden Makrocyclen von **1b** werden durch Peaks relativ hoher Intensität bei m/z 644 (13%) bzw. m/z 392 (18%) repräsentiert. H-Übertragungen zwischen beiden Makrocyclen, wie sie bei Catenanen häufig



beobachtet werden^[8], zeigen sich durch ($M^{\oplus} - H$)- und ($M^{\oplus} - H_2$)-Peaks beider Makrocyclen. In Analogie zu Ion-Molekül-Reaktionen von kleinen Alkanen^[9, 10] muß angenommen werden, daß diese Ionen über intermediär gebildete, instabile, protonierte Makrocyclen durch H_2 -Verlust entstehen. Das Cl-Massenspektrum mit Methan als Reaktant bestätigt die Ergebnisse des EI-Spektrums.

Eingegangen am 4. Juli 1983 [Z 442]

CAS-Registry-Nummern:

IB: 87494-55-1 / **2:** 87494-56-2 / **3:** 297-24-5 / **4:** 87494-57-3 / **5:** 87494-58-4 /
6a: 87508-92-7 / **7:** 87494-60-8 / **8:** 87494-62-0 / **11:** 87494-64-2 / **12:**
87494-63-1 / **13:** 87494-54-0.

- [1] G. Schill, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2021; E. Logemann, K. Rißler, G. Schill, H. Fritz, *ibid.* **114** (1981) 2245.
 - [2] E. Logemann, G. Schill, W. Vetter, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2615.
 - [3] Unter den bei der Metathese von Cyclododecen gebildeten höhermolekularen Produkten wurden massenspektrometrisch Kohlenwasserstoff-Catenane nachgewiesen: R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2132; D. A. Ben-Efraim, C. Batich, E. Wasserman, *ibid.* **92** (1970) 2133.
 - [4] Über eine ähnliche Synthese, die zu Catenan-Gemischen führte, wurde berichtet: G. Agam, A. Zilkha, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5214.
 - [5] I. T. Harrison, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1974, 301.
 - [6] G. Schill, K. Rißler, H. Fritz, W. Vetter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 187.
 - [7] H. Fritz, E. Logemann, G. Schill, T. Winkler, *Chem. Ber.* **109** (1977) 1258.
 - [8] W. Vetter, E. Logemann, G. Schill, *Org. Mass Spectrom.* **12** (1977) 351.
 - [9] L. W. Sieck, S. Seearles, P. Ausloos, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 91.
 - [10] A. S. Blair, E. J. Heslin, A. G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2935.