

## Selbstassozierende [2]-Pseudorotaxane\*\*

Von *Pier Lucio Anelli, Peter R. Ashton, Neil Spencer,  
Alexandra M. Z. Slawin, J. Fraser Stoddart\**  
und *David J. Williams*

Das tetrakationische Cyclophan **1<sup>[1]</sup>** kann mit aromatischen  $\pi$ -Donoren wie 1,2- und 1,4-Dimethoxybenzol Einschluß-Komplexe bilden<sup>[1, 2]</sup>. Dies ist auf eine Stabilisierung durch Dispersionskräfte zurückzuführen, die durch  $\pi/\pi$ -Stacking und Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -elektronenreichen Hydrochinonringen und den  $\pi$ -elektronenarmen Bipyridinium-Einheiten sowie durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Hydrochinonringen und den *para*-Phenylen-Einheiten des Cyclophan-Gerüsts, die in einer „T“-förmigen Kante-an-Fläche-Anordnung vorliegen, hervorgerufen werden. Wir interessierten uns nun für die Komplexierung der polytopen Substrate **2–5** durch **1 · 4PF<sub>6</sub>** (Abb. 1) und berichten hier über die bemer-

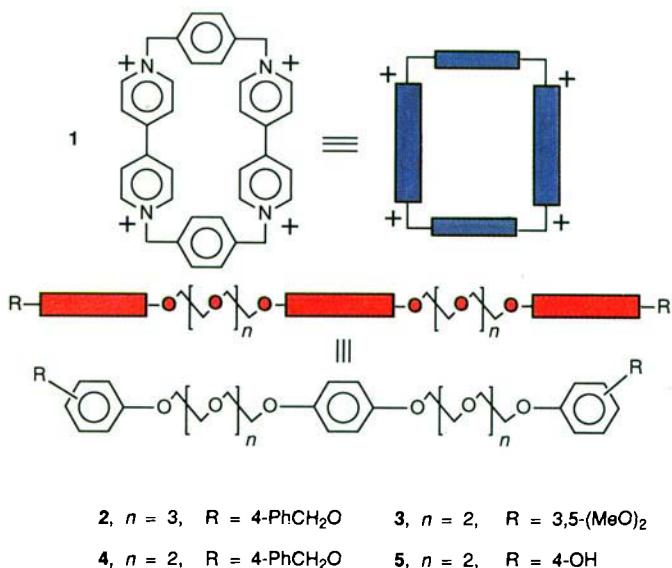


Abb. 1. Formeln und schematische Wiedergabe der Reaktionspartner tetraktionisches Cyclophan **1** und Hydrochinonpolyether **2–5**. Die „Perle“ ist blau und die „Perlschnur“ rot gezeichnet.

kenswerte Anordnung der molekularen Komponenten der Komplexe **1** · 2 · 4PF<sub>6</sub> und **1** · 3 · 4PF<sub>6</sub> und vergleichen ihre Strukturen im Kristall mit der des [2]-Catenans **1** · 6 · 4PF<sub>6</sub><sup>[3]</sup> (Abb. 2), das aus **1** · 4PF<sub>6</sub> und dem Decaoxa-[13.13]paracyclophan **6** gebildet wird<sup>[4]</sup>.

[\*] Prof. J. F. Stoddart[+], P. R. Ashton, Dr. N. Spencer  
Department of Chemistry, The University  
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. P. L. Anelli  
Centro CNR „Sintesi e Stereochemica di Speciali Sistemi Organici“  
I-20133 Milano (Italien)

A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
GB-London SW7 2AY (Großbritannien).

[+] Neue Adresse:  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde in Großbritannien vom Agricultural and Food und vom Science and Engineering Research Council und in Italien vom Consiglio Nazionale delle Ricerche gefördert.

Farblose Lösungen von **2–5** in MeCN zeigten nach der Zugabe äquimolarer Mengen von  $\text{1} \cdot 4\text{PF}_6^-$  (Schema 1) sofort eine tiefrote, für die Bildung von Einschlußkomplexen typi-

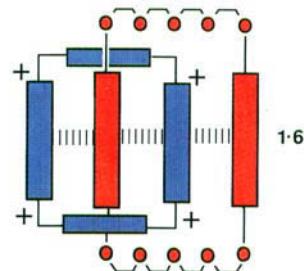
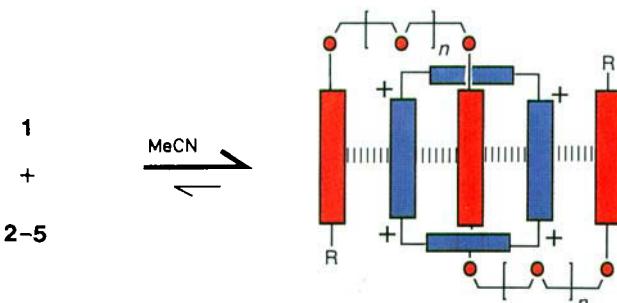


Abb. 2. Das für Vergleichszwecke benötigte [2]-Catenan **1 · 6** [3]. Die Cyclophan-Untereinheit **1** ist blau und die Decaoxacyclophan-Untereinheit **6** rot gezeichnet.

sche Farbe<sup>[2]</sup>. Bei **2**, **3** und **5** führte das Eindiffundieren von gasförmigem  $i\text{Pr}_2\text{O}$  in diese Lösungen zur Bildung perfekter, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle, während von **1** ·  $4 \cdot 4\text{PF}_6^-$  keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten. Zur Struktur von **1** ·  $5 \cdot 4\text{PF}_6^-$  siehe<sup>[5]</sup>.



Schema 1. Einschlußkomplexe aus 1 und 2–5.

Die Röntgenstrukturanalysen<sup>[6]</sup> von  $\mathbf{1} \cdot \mathbf{2} \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 2\text{MeCN}$  (Abb. 3) und  $\mathbf{1} \cdot \mathbf{3} \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 2\text{MeCN}$  (Abb. 4) zeigen, daß bei beiden Komplexen die Polyether-„Perlschnur“ nicht nur durch die „Öse“ der tetrakationischen Paracyclophane „Perle“ geführt ist und damit der mittlere Hydrochinonring eingeschlossen wird, sondern daß sich die Polyetherketten um die „Perle“ herumwinden; dies ermöglicht die seitliche Anlagerung der nächstgelegenen aromatischen Donor-Einheiten an die  $\pi$ -Acceptor-Bipyridinium-Einheiten von  $\mathbf{1}$ . Die Struktur der „Perle“  $\mathbf{1}$  in beiden Komplexen ähnelt in etwa der von  $\mathbf{1}^{[1]}$  und den 1:1-Komplexen von  $\mathbf{1}$  mit 1,2- und 1,4-Dimethoxybenzol<sup>[2]</sup>. Die Krümmung der „Perlenseiten“ unterscheidet sich in  $\mathbf{1} \cdot \mathbf{2}$  und  $\mathbf{1} \cdot \mathbf{3}$  ein wenig: a) die von den *para*-Phenylengruppen ausgehenden C–CH<sub>2</sub>-Bindungen bilden Winkel von 9 bzw. 14°, b) die N<sup>+</sup>–CH<sub>2</sub>-Bindungen der Bipyridinium-Einheiten solche von 28 bzw. 21°. Obwohl sich die Torsionswinkel zwischen den Pyridiniumringen deutlich unterscheiden (19° bei  $\mathbf{1} \cdot \mathbf{2}$ , 4° bei  $\mathbf{1} \cdot \mathbf{3}$ ), beträgt der Abstand zwischen den Bipyridinium-Einheiten und den eingeschlossenen Hydrochinonringen in beiden Komplexen etwa 3.5 Å. Der Neigungswinkel<sup>[7]</sup> der Hydrochinonringe in der „Perle“ beträgt 48° in  $\mathbf{1} \cdot \mathbf{2}$  und 45° in  $\mathbf{1} \cdot \mathbf{3}$ . Durch die Strukturen der Komplexe, in denen die symbiotische Bezie-

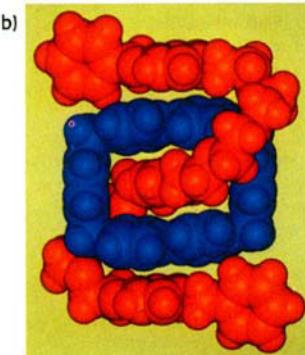
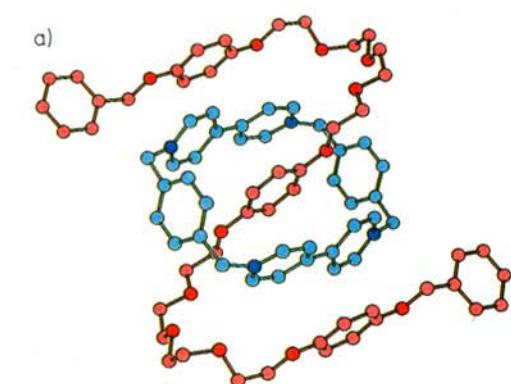


Abb. 3. a) Struktur von **1 · 2** im Kristall. Kristalldaten für  $C_{48}H_{90}N_4O_{12}P_4F_{24} \cdot 2\text{MeCN}$ : triklin,  $a = 13.257(2)$ ,  $b = 14.388(2)$ ,  $c = 14.450(3)$  Å,  $\alpha = 62.99(1)$ ,  $\beta = 79.12(1)$ ,  $\gamma = 69.03(1)^\circ$ ,  $V = 2292$  Å $^3$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$  (das Molekül ist um ein Symmetriezentrum angeordnet),  $\rho = 1.46$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 17$  cm $^{-1}$ , 5005 beobachtete unabhängige Reflexe mit  $||F_0|| > 3\sigma(||F_0||)$ ,  $2\theta \leq 116^\circ$ ,  $R = 0.091$ ,  $R_w = 0.110$ . b) Raumerfüllende Darstellung. (Die „Perle“ ist blau und die „Perlschnur“ rot gezeichnet.)

hung zwischen „Perlen“ und „Perlschnüren“ deutlich wird, werden stabilisierende Dispersionskräfte sowie Charge-Transfer-Wechselwirkungen, die durch elektrostatische „Kante-an-Fläche“-Wechselwirkungen vom „T“-Typ<sup>[8]</sup> weiter verstärkt werden, genutzt.

Es fällt auf, daß bei den Polyether-, „Perlschnüren“ in **1 · 2** und **1 · 3** die ersten zehn Atome, die an die zentralen Hydrochinonringe gebunden sind, die gleiche Konformation haben. Die Folge ( $ag^-a ag^+a ag^-$ ;  $a = anti$ ,  $g = gauche$ ) der Torsionswinkel liegt auch in einer der beiden Polyetherketten des [2]-Catenans **1 · 6** vor. Bemerkenswert ist, daß die inneren Oberflächen der Polyether-Schleifen über den Verbindungsstellen der Bipyridinium- und der *para*-Phenylen-Einheiten der „Perlen“ bei beiden Komplexen von Sauerstoffatomen gebildet werden. Diese Anordnung erfüllt die wechselseitigen elektrostatischen Anforderungen der beteiligten Molekülbereiche von „Perle“ und „Perlschnur“. Die Polyetherketten in **1 · 2**, die die Hydrochinonringe der „Perlschnur“ verbinden, haben die für eine  $\pi/\pi$ -Wechselwirkung zwischen diesen Ringen und den sandwichartig dazwischen liegenden Bipyridinium-Einheiten (Abstand zwischen den Ringebenen: ca. 3.5 Å) optimale Länge und Konformation<sup>[9]</sup>. Diese supramolekulare Anordnung ist praktisch identisch mit der des [2]-Catenans **1 · 6**<sup>[3]</sup>.

Während bei **1 · 2** keine kontinuierlichen Stapel<sup>[10]</sup> im Kristall auftreten, bildet sich bei **1 · 3** eine interessante Stapelanordnung der Komplexe (Abb. 5). Da die Polyetherkette in **1 · 3** kürzer als in **1 · 2**, die Konformation der Kette aber die gleiche ist, können sich die endständigen 3,5-Dimethoxyphenylgruppen in **1 · 3** dem Mittelpunkt der Außenseite der Bipyridinium-Einheiten nicht so weit nähern, wie es für eine optimale Wechselwirkung nötig wäre (der kürzeste Abstand

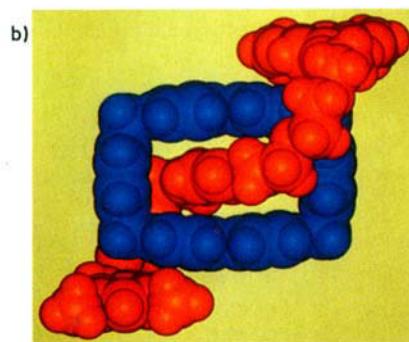
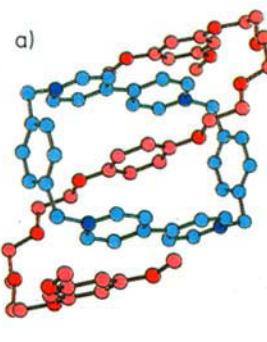


Abb. 4. a) Struktur von **1 · 3** im Kristall. Kristalldaten für  $C_{70}H_{78}N_4O_{12}P_4F_{24} \cdot 2\text{MeCN} \cdot X$ , wobei X für nicht identifizierte Lösungsmittelbestandteile mit einem Streufaktor etwa wie C-Atome steht: triklin,  $a = 11.863(3)$ ,  $b = 13.834(2)$ ,  $c = 13.857(3)$  Å,  $\alpha = 77.79(1)$ ,  $\beta = 79.75(2)$ ,  $\gamma = 76.85(2)^\circ$ ,  $V = 2144$  Å $^3$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$  (das Molekül ist um ein Symmetriezentrum angeordnet),  $\rho = 1.43$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 18$  cm $^{-1}$ , 3352 beobachtete unabhängige Reflexe mit  $||F_0|| > 3\sigma(||F_0||)$ ,  $2\theta \leq 110^\circ$ ,  $R = 0.113$ ,  $R_w = 0.109$ . b) Raumerfüllende Darstellung. (Die „Perle“ ist blau und die „Perlschnur“ rot gezeichnet.)

zwischen den Zentren der aromatischen Systeme beträgt 4.4 Å). Eine solche Wechselwirkung wird jedoch durch die Annäherung eines um eine Gitterposition sowie seitlich versetzten Komplexes ermöglicht. Der dabei resultierende Abstand zwischen dem Zentrum einer Bipyridinium-Einheit des einen Komplexes und dem Zentrum der zu dieser Einheit nahezu parallelen (Winkel zwischen den Ringebenen: 4°)

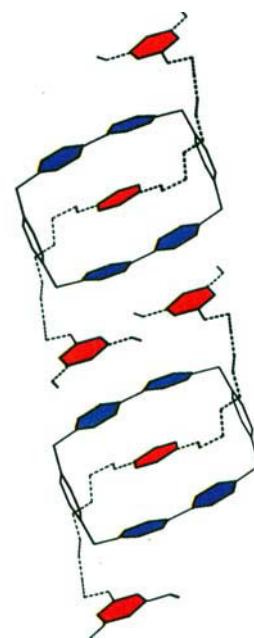


Abb. 5. Ausschnitt aus der Anordnung von **1 · 3** im Kristall. Die „Perlschnüre“ sind rot und die „Perlen“ blau dargestellt.

3,5-Dimethoxyphenylgruppe des anderen, um eine Gitterposition versetzten Komplexe beträgt 3.6 Å.

In CD<sub>3</sub>CN sind die <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **1 · 2 · 4PF<sub>6</sub>** und **1 · 3 · 4PF<sub>6</sub>** gegenüber denen der Komponenten deutlich verbreitert und bis zu  $\Delta\delta = 0.5$  verschoben. Dies ist in Einklang mit der Bildung starker Komplexe, in denen langsame intra- und möglicherweise auch inter-Komplex-Gleichgewichte vorliegen. Positiv-Ionen-FAB-Massenspektren<sup>[11]</sup> dieser beiden 1:1-Komplexe enthalten Signale bei *m/z* 1781 und 1636 für **1 · 2 · 4PF<sub>6</sub>** sowie 1601 und 1456 für **1 · 3 · 4PF<sub>6</sub>**<sup>[12]</sup>, die jeweils der Abspaltung eines bzw. zweier PF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>-Ionen entsprechen.

Die Selbstassoziation<sup>[13]</sup>, die zwischen der tetrakationischen „Perle“ **1** und den Polyether-„Perlschnüren“ eintritt, kann jetzt für die Synthese von hoch geordneten Rotaxanen und anderen Prototypen molekularer Funktionseinheiten genutzt werden<sup>[14]</sup>.

### Experimentelles

**2:** Dialkylierung (*t*BuOK/*t*BuOH/THF/Rückfluß/65 h) von 1,4-Dihydroxybenzol mit 2-[2-[2-(Benzoyloxy)ethoxy]ethoxy]ethyl-4-methylbenzolsulfonat [15] lieferte den Dibenzylolether (SiO<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O; 73 %, Öl). Hydrierung (H<sub>2</sub>/Pd auf C/MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) führte zum Diol (94 %, Öl), das dann zum Ditosylat umgesetzt wurde (TsCl/Et<sub>3</sub>N/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Raumtemp. 15 h; SiO<sub>2</sub>·CHCl<sub>3</sub>/EtoAc; 78 %, Öl). Umsetzung (*t*BuOK/THF/Rückfluß/15 h) mit 4-(Benzoyloxy)phenol (2 Moläquiv.) ergab **2** [52 %, Fp = 91–93 °C (Me<sub>2</sub>CO); El-MS: *m/z* 826 (M<sup>⊕</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.54–3.60 (m, 16H), 3.69–3.72 (m, 8H), 3.97–4.01 (m, 8H), 5.00 (s, 4H), 6.80 (s, 4H), 6.80–6.90 (m, 8H), 7.28–7.43 (m, 10H)].

**3** und **4:** Dialkylierung (*t*BuOK/*t*BuOH/Rückfluß/65 h) von 1,4-Dihydroxybenzol mit 2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethanol lieferte ein Diol (SiO<sub>2</sub>·EtoAc/MeOH; 78 %, Fp = 48–51 °C), das zum Ditosylat umgesetzt wurde (TsCl/Et<sub>3</sub>N/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Raumtemp. 5 h; SiO<sub>2</sub>·CHCl<sub>3</sub>/EtoAc; 94 %, Öl). Reaktion (*t*BuOK/THF/Rückfluß/20 h) mit: a) 3,5-Dimethoxyphenol (2 Moläquiv.) ergab **3** [SiO<sub>2</sub>·Petrolether/EtoAc; 74 %, Fp = 64–66 °C (aus MeOH/Et<sub>2</sub>O); El-MS: *m/z* 646 (M<sup>⊕</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.62 (s, 8H), 3.72 (s, 12H), 3.72–3.75 (m, 8H), 3.99–4.05 (m, 8H), 6.06–6.09 (m, 6H), 6.81 (s, 4H)], b) 4-Benzoyloxyphenol (2 Moläquiv.) ergab **4** [61 %, Fp = 104–107 °C (aus Me<sub>2</sub>CO); El-MS: *m/z* 738 (M<sup>⊕</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.65–3.90 (m, 16H), 3.96–4.15 (m, 8H), 5.00 (s, 4H), 6.80 (s, 4H), 6.78–6.87 (m, 8H), 7.28–7.44 (m, 10H)].

**5:** Hydrierung (H<sub>2</sub>/Pd auf C/MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von **4** lieferte **5** [97 %, Fp = 102–104 °C (aus EtOH); El-MS: *m/z* 558 (M<sup>⊕</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.62 (s, 8H), 3.70–3.74 (m, 8H), 3.97–4.02 (m, 8H), 6.52 (brs, 2H), 6.68–6.76 (m, 8H), 6.82 (s, 4H)].

Eingegangen am 5. Februar 1991 [Z 4424]

### CAS-Registry-Nummern:

**1 · 4PF<sub>6</sub>**, 117271-77-9; **1 · 2 · 4PF<sub>6</sub>**, 134881-69-9; **1 · 2 · 4PF<sub>6</sub> · 2MeCN**, 134881-74-6; **1 · 3 · 4PF<sub>6</sub>**, 134881-70-2; **1 · 5 · 4PF<sub>6</sub>**, 134881-71-3; **1 · 5 · 4PF<sub>6</sub> · 4MeCN**, 134881-68-8; **2**, 134881-64-4; **2** (H statt 4-PhCH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134881-76-8; **2** (Ts statt 4-PhCH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134881-77-6; **2** (PhCH<sub>2</sub> statt 4-PhCH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134881-75-1.

- [1] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1547.
- [2] P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1550; siehe auch M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 630.
- [3] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1396; P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, D. Philip, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 634; C. L. Brown, D. Philip, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 459.
- [4] B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1061, 1064.
- [5] Kristalldaten von **1 · 5 · 4PF<sub>6</sub> · 4MeCN** (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>F<sub>24</sub>N<sub>8</sub>O<sub>10</sub>P<sub>4</sub>): triklin,  $a = 13.648(4)$ ,  $b = 13.881(4)$ ,  $c = 14.670(3)$  Å,  $\alpha = 117.86(2)$ ,  $\beta = 92.89(2)$ ,  $\gamma = 103.11(2)$ °,  $V = 2353$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $\overline{P}1$ ,  $Z = 1$  (das Molekül ist um ein Symmetriezentrum angeordnet),  $\rho = 1.40$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 17$  cm<sup>-1</sup>, 4161 beobachtete unabhängige Reflexe mit  $[\|F_0\| > 3\sigma(|F_0|)]$ ,  $2\theta \leq 110^\circ$ ,  $R = 0.078$ ,  $R_w = 0.085$ . Die „Perlschnur“ ist in **1 · 5** innerhalb der „Perle“ zentrosymmetrisch angeordnet; die para-Hydroxyphenylgruppen liegen

dabei so zwischen Komplexen auf benachbarten Gitterpositionen, daß eine analoge Stapelung wie bei **1 · 3** entsteht.

- [6] Nicolet-R3m-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans; Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] Der Neigungswinkel ist als der Winkel zwischen dem Verbindungsvektor der zentralen Hydrochinon-O-Atome und dem der Bipyridinium-N-Atome definiert.
- [8] Bei diesen Kante-an-Fläche-Wechselwirkungen zwischen den *para*-Phenyl-Einheiten in **1** und den Hydrochinonringen in **2** und **3** sind die Zentren der aromatischen Einheiten 5.1 bzw. 5.2 Å voneinander entfernt; dies entspricht einem Abstand von 2.9 bzw. 2.8 Å zwischen H und dem Zentrum Z des aromatischen Systems. Der Winkel C-H-Z beträgt 157 bzw. 163°. Eine allgemeine Diskussion dieser „T“-Wechselwirkungen siehe bei R. O. Gould, A. M. Gray, P. Taylor, M. D. Walkinshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5921; S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science (Washington DC)* **229** (1985) 23; *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7995; *Adv. Protein Chem.* **39** (1988) 125; W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4768; C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *ibid.* **112** (1990) 5225.
- [9] Innerhalb der Hydrochinon-Einheiten sind die assoziierten Oxymethylen-gruppierungen sowohl *trans*-ständig als auch coplanar angeordnet. Wie beim [2]-Catenan **1 · 6** erstreckt sich diese Coplanarität bis zu dem in beiden Richtungen jeweils benachbarten C-Atom. Auch die Methoxygruppen der 3,5-Dimethoxyphenyl-Gruppierung von **1 · 3** liegen in einer charakteristischen coplanaren Konformation vor; siehe J. D. Mersh, J. K. M. Sanders, S. A. Matlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 306, zit. Lit.
- [10] In **1 · 2** treten jedoch intermolekulare Kante-an-Fläche-, „T“-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Benzoyloxyphenoxy-Einheiten auf, wobei der endständige Phenylring einer „Perlschnur“ in Richtung der kristallographischen *b*-Achse mit dem Hydrochinonring der anderen „Perlschnur“ in Wechselwirkung tritt und umgekehrt (Abstand der Zentren der aromatischen Systeme: 5.1 Å).
- [11] Die FAB (Fast Atom Bombardement)-Massenspektren wurden mit einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer und einem DS90-System (Xenon als Primäratomstrahl) erhalten; die Proben wurden mit einer geringen Menge 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix auf einem Edelstahlprobenkopf vermengt. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Positiv-Ionen-Modus mit einer Scangeschwindigkeit von 30 s pro Zehnerpotenz *m/z*-Werte.
- [12] Ähnliche Fragmentierungsmuster ergaben **1 · 4 · 4PF<sub>6</sub>** mit *m/z* 1693 [(M - PF<sub>6</sub>)<sup>⊕</sup>] und 1548 [(M - 2PF<sub>6</sub>)<sup>⊕</sup>] sowie **1 · 5 · 4PF<sub>6</sub>** mit *m/z* 1513 [(M - PF<sub>6</sub>)<sup>⊕</sup>] und 1368 [(M - 2PF<sub>6</sub>)<sup>⊕</sup>]. Mit Ausnahme von **1 · 3 · 4PF<sub>6</sub>** lieferten jedoch diese 1:1-Komplexe alle auch Signale bei höheren Massenzahlen (*m/z* 2055 und 1910), die der Abspaltung von einem bzw. zwei PF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>-Ionen aus dem Dimer (1 · 4PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> entsprechen. Eine Erklärung für diese Beobachtung könnte angesichts der Tatsache, daß **2**, **4** und **5** zunächst ja durch 1 hindurchgefädelt sind, nur spekulativ sein; der Nachweis von Clusterionen in FAB-Massenspektren ist jedoch ein bekanntes Phänomen. Eine Diskussion des Verhaltens von Caesiumiodid-Clusterionen siehe bei M. A. Baldwin, C. J. Proctor, I. J. Amster, F. W. McLafferty, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **54** (1983) 97.
- [13] Die Strategie der Selbstassoziation ist nicht neu. Einige Beispiele solcher chemischer Systeme aus jüngerer Zeit: Catenane und Rotaxane: C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **87** (1987) 795. Metallorganische Doppelhelices: J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Cheviet, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **84** (1987) 2565; U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *Nature* **349** (1990) 339. Oberflächen: C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Eaval, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 321. Zweiarmige „Lasso“-Ether mit Seitenarmen, an deren Enden Nucleobasen gebunden sind: G. W. Gokel, L. Echegoyen, M. Kim, J. C. Hernandez, M. de Jesus, *J. Incl. Phenom.* **7** (1989) 73. Übergangsmetallhelice: A. Schepartz, J. P. McDevitt, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5976; R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **102** (1990) 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 311. Superhelicale Stränge: H. Yanagawa, Y. Ogawa, H. Furuta, K. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4567. Geordnete supramolekulare Stränge: J.-M. Lehn, M. Masca, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479. Ein selbstreplizierendes System: T. Tjivikua, P. Ballester, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1249. Aufgefädelte Cyclodextrin-Schlaufen: T. V. S. Rao, D. S. Lawrence, *ibid.* **112** (1990) 3614; siehe auch J. S. Manka, D. S. Lawrence, *ibid.* **112** (1990) 2440. Durch Wasserstoffbrücken verbundene molekulare Bänder: J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. W. Wierda, G. M. Whitesides, *ibid.* **112** (1990) 9025; siehe auch: C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **112** (1990) 6409; *ibid.* **113** (1991) 712.
- [14] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philip, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, unveröffentlicht; P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 5131.
- [15] J. R. Beadle, S. H. Korzeniowski, D. E. Rosenberg, B. J. Garcia-Slagna, G. W. Gokel, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1594.