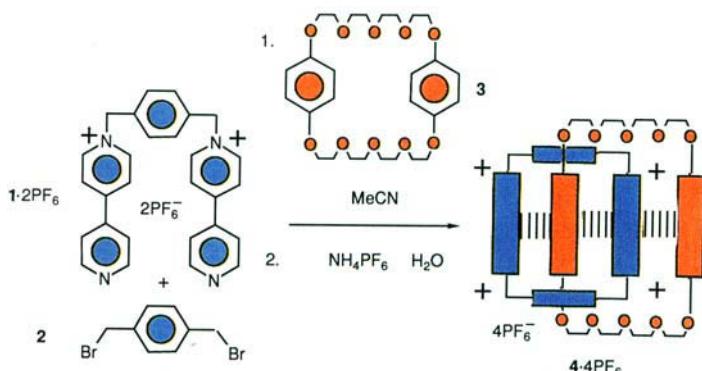


Selbstassozierende [3]-Catenane**

Von Peter R. Ashton, Christopher L. Brown,
Ewan J. T. Chrystal, Timothy T. Goodnow, Angel E. Kaifer,
Keith P. Parry, Alexandra M. Z. Slawin, Neil Spencer,
J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Kürzlich berichteten wir über die Templat-gesteuerte Synthese des [2]-Catenans **4**·4PF₆ in einer Ausbeute von 70% aus **1**·2PF₆ und **2** in Gegenwart von drei Äquivalenten des cyclischen Polyethers **3** (Schema 1)^[1, 2]. Die nichtkovalenten

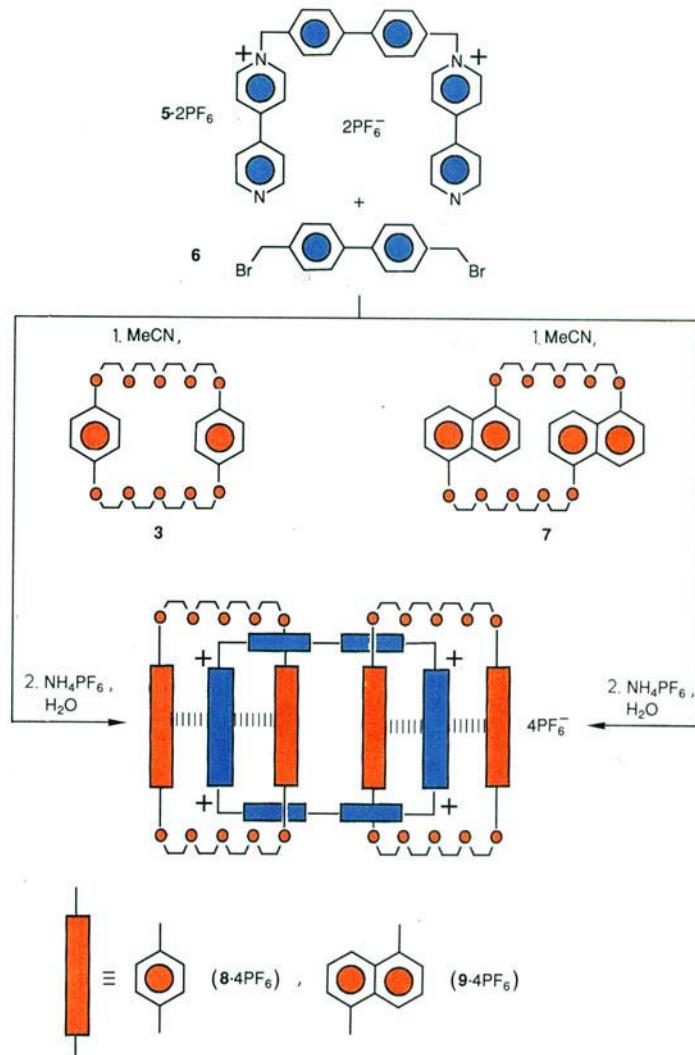


Schema 1. Templat-gesteuerte Synthese des [2]-Catenans **4** [1, 2]. In der schematischen Wiedergabe von **4** sind kleine blaue Rechtecke *p*-Phenylenringe, große blaue Rechtecke Bipyridinium-Einheiten und rote Rechtecke Hydrochinonringe.

Wechselwirkungen, die den äußerst effizienten Ringschluß des tetrakationischen Cyclophans um den neutralen makrocyclischen Polyether erleichtern, existieren sowohl im festen Zustand als auch in Lösung in **4** weiter. Wenn man einfach in **1** die Phenyl- durch Biphenyl-Einheiten ersetzt und so das tetrakationische Cyclophan aufweitet, sollte es nach Molecular-Modeling-Studien möglich sein, zwei Kronenether gleichzeitig durch die Öffnung dieses vergrößerten Cyclophans zu führen^[3]. Obwohl sich dazu ähnliche Molekülteile sehr nahe kommen müssen, gelang es überraschenderweise tatsächlich, derartige Komplexe herzustellen. Wir berichten nun erstens über die Synthese der [3]-Catenane **8**·4PF₆ und **9**·4PF₆ (Schema 2)^[4] durch Umsetzung von **5**·2PF₆ mit einer nahezu äquimolaren Menge **6** bei Raumtemperatur in MeCN in Gegenwart von **3** bzw. dem Dianaphthylenpolyether **7** in zwei- bis dreifachem Überschuß und deren Isolierung, zweitens über die FAB-Massenspek-

tren von **8**·4PF₆ und **9**·4PF₆, drittens über die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur von **8**·4PF₆ im Kristall, viertens über NMR-spektroskopische Untersuchungen zum dynamischen Verhalten von **8**·4PF₆ und **9**·4PF₆ und fünftens über die elektronischen Eigenschaften von **8**·4PF₆.

Die [3]-Catenane **8**·4PF₆ und **9**·4PF₆ wurden entsprechend Schema 2 in Ausbeuten von 20 bzw. 31% erhalten^[5]. Ihre Positiv-Ionen-FAB-Massenspektren zeigen Signale^[6] bei *m/z* 2183, 2038 und 1893 bzw. *m/z* 2381, 2236 und 2091, die jeweils der Abspaltung von einem, zwei bzw. drei PF₆[−]-Ionen entsprechen. Auch für die durch Verlust eines Moleküls **3** bzw. **7** entstandenen [2]-Catenane traten die Peaks für die analoge Abspaltung von Gegenionen (*m/z* 1647, 1502 und 1357 bzw. 1745, 1600 und 1455) auf.



Schema 2. Templat-gesteuerte Synthese der [3]-Catenane **8** und **9**.

Bei **8**·4PF₆ konnte die Bildung eines [3]-Catenans durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen guter Qualität bestätigt werden^[7, 8]. Die Struktur von **8**·4PF₆ im Kristall (Abb. 1) zeigt, daß die größere Länge der neutralen, aromatischen Gruppierung (Phenylen bei **1**, Biphenylen bei **5**), die den Abstand zwischen den Bipyridinium-Einheiten des tetrakationischen Cyclophans bestimmt, nicht dazu geführt hat, daß der Makrocyclus seinen Hohlraum selbst ausfüllt.

Wie erhofft, sind im zentralen Hohlraum des Makrocyclus^[9] zwei Moleküle **3** gleichzeitig eingefädelt. Die beiden Moleküle **3** sind zueinander zentrosymmetrisch versetzt und

[*] Prof. J. F. Stoddart[*], P. R. Ashton, C. L. Brown, Dr. N. Spencer

Department of Chemistry, The University
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. E. J. T. Chrystal, Dr. K. P. Parry
Jealott's Hill Research Station, ICI Agrochemicals
GB-Bracknell, Berkshire RG12 6EY (Großbritannien)

T. T. Goodnow, Prof. A. E. Kaifer
Department of Chemistry University of Miami
Coral Gables, FL 33124 (USA)

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 von ICI Agrochemicals sowie vom Agricultural and Food und vom Science and Engineering Research Council und in den USA von der University of Miami gefördert.

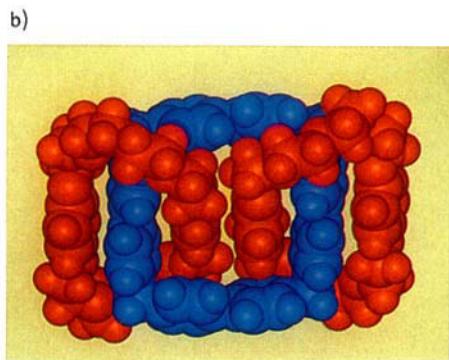
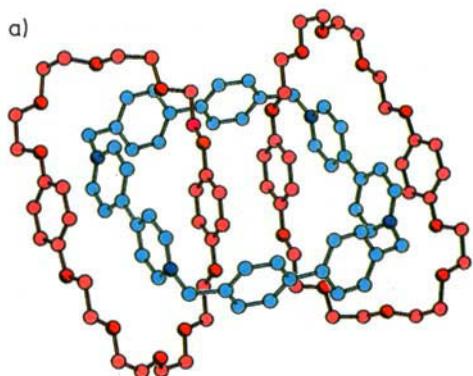


Abb. 1. a) Struktur von **8** im Kristall; der Donor-Makrocyclus ist rot und die Acceptor-Makrocyclen sind blau schattiert. O-Atome sind mit dunklerem Rot und N-Atome blau-violett dargestellt. b) Auf den Daten der Röntgenstrukturanalyse basierende, rechnererzeugte raumerfüllende Darstellung des [3]-Catenans **8**. Die beiden Polyethermoleküle **3** sind rot und die tetrakationische Cyclophan-Einheit ist blau dargestellt.

schließen jeweils eine Bipyridiniumgruppe zwischen ihre etwa parallelen Hydrochinonringe sandwichartig ein. Darüber hinaus bildet auch das innere Hydrochinonring-Paar eine Stapelanordnung (Abb. 2) mit einem Abstand der Ebenen von nur 3.63 Å. Jeder dieser zentralen Hydrochinonringe ist zu einem der beiden Phenylringe der Biphenyl-Einheiten in **8** bzw. **9** zwischen „innen“ und „außen“ in Bezug auf das tetrakationische Cyclophan, versetzt und steht dazu senkrecht; dies bewirkt eine zusätzliche elektrostatische Kante-an-

Fläche-Stabilisierung^[10]. Diese Anordnung der Ringe bewirkt, daß innerhalb des Komplexes keine alternierende Abfolge von π -Elektronendonoren (D) und -acceptoren (A) wie beim [2]-Catenan **4**·4PF₆^[1, 2] auftritt. Noch überraschender ist jedoch, daß sich diese DADDAD-Sequenz über das Molekül hinaus durch den Kristall fortsetzt (Abb. 3) und eine kontinuierliche Stapelung ergibt^[11].

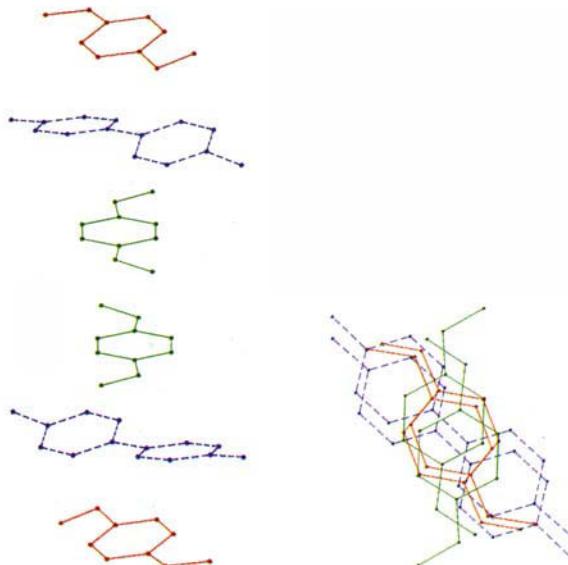


Abb. 3. Ausschnitt der kontinuierlichen Abfolge der [3]-Catenane im Kristall. Donoren sind rot oder grün und Acceptorblau gezeichnet.

Wie das [2]-Catenan **4**·4PF₆^[1] liefern auch die beiden [3]-Catenane **8**·4PF₆ und **9**·4PF₆ temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren (aufgenommen in CD₃COCD₃/CD₃CN, 70:30)^[12]. Die ursächlichen Prozesse, der Austausch der π -elektronenreichen *p*-Phenyl- und 1,5-Naphtyl-Einheiten in **8** bzw. **9** zwischen „innen“ und „außen“ in Bezug auf das tetrakationische Cyclophan, wurden mit dynamischer ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht (Tabelle 1). Die Differenz

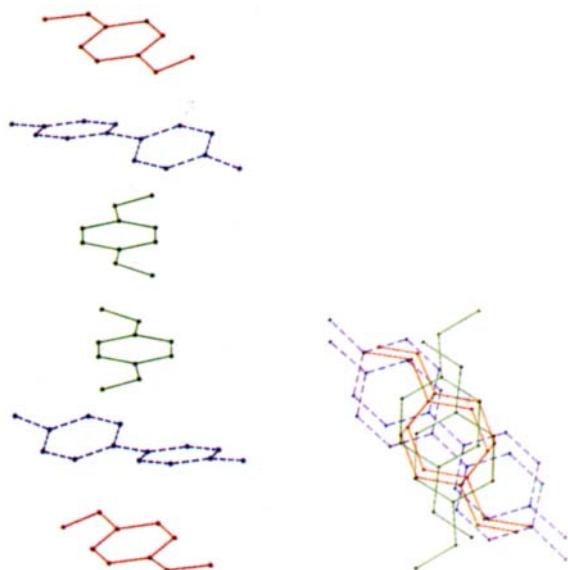


Abb. 2. Zwei Ansichten der Stapelanordnung der inneren (grünen) und äußeren (roten) Donor-Hydrochinonringe in Bezug auf die (blauen) Acceptor-Bipyridinium-Einheiten bei **8** (Struktur im Kristall).

Tabelle 1. Aus der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren der Catenane **8**·4PF₆ und **9**·4PF₆, aufgenommen bei 400 MHz in CD₃COCD₃:CD₃CN, 70:30, abgeleitete Größen.

[3]-Catenan	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	k_c [a] [s ⁻¹]	ΔG_c^* [kcal mol ⁻¹]
8 ·4PF ₆	748 [b]	-25	1660	10.7
9 ·4PF ₆	320 [c]	+20	710	13.3

[a] k_c -Werte wurden mit der Näherungsgleichung $k_c = \pi(\Delta\nu)/\sqrt{2}$ erhalten (I. O. Sutherland, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 4 (1971) 81); die Eyring-Gleichung wurde dann zur Berechnung von ΔG_c^* bei der Koaleszenztemperatur T_c herangezogen. [b] Verhalten aus den Grenzwerten für die chemischen Verschiebungen der inneren ($\delta = 4.32$) und äußeren ($\delta = 6.19$) *p*-Phenyl-Einheiten bei -70°C. [c] Verhalten aus den Grenzwerten für die chemischen Verschiebungen der H₂- und H₆-Protonen der inneren ($\delta = 5.50$) und äußeren ($\delta = 6.30$) Naphthalin-Einheiten.

$\Delta\Delta G_c^*$ von 2.6 kcal mol⁻¹ zwischen den ΔG_c^* -Werten von **8**·4PF₆ und **9**·4PF₆^[13] ist ein Hinweis darauf, wie viel schwieriger es in sterischer und elektronischer Hinsicht für zwei Makrocyclen **7** ist, simultan um das tetrakationische Cyclophan zu rotieren. Unabhängig von seinem genauen Mechanismus verdeutlicht dieser Vorgang den für **8**·4PF₆ und **9**·4PF₆ in Lösung charakteristischen Ordnungszustand.

Cyclovoltammetrisch^[14] werden für **8**·4PF₆ und **9**·4PF₆ jeweils nur zwei Redoxpaare bei –455 und –879 bzw. –559 und –898 mV ermittelt. Alle dieser Redoxpaare entsprechen reversiblen Zwei-Elektronen-Reduktionen. Dies bestätigt die erwartete topologische Äquivalenz der zwei Bipyridinium-Einheiten in beiden [3]-Catenanen. Die aromatischen π-Elektronendonator-Einheiten in **8** und **9** isolieren und stabilisieren die Bipyridinium-Einheiten deutlich und erschweren so deren Reduktion. Die Werte für den ersten Reduktionsschritt sind denen nicht unähnlich, die bereits den „inneren“ Bipyridinium-Einheiten des [2]-Catenans **4**·4PF₆ und des aus **7** aufgebauten Analogons zugeordnet wurden^[1, 15].

Die Tatsache, daß **8**·4PF₆ und **9**·4PF₆ so relativ leicht zugänglich sind (Schema 2), ist um so bemerkenswerter, als jeder Versuch, das tetrakationische Cyclophan, das in **8** und **9** vorliegt, als Tetrakis(hexafluorophosphat) zu erhalten, bisher erfolglos geblieben ist^[16]. Es ist leichter, die Komplexe aufzubauen als eine ihrer Komponenten allein. Diese Botschaft ist einfach, aber aufregend – die Aussichten für die Selbstassoziation als präparatives Paradigma sind außerordentlich ermutigend^[17].

Experimentelles

8·4PF₆: Zu einer Lösung von **5**·2PF₆ (400 mg, 0.5 mmol) und **3** (800 mg, 1.5 mmol) in 30 mL wasserfreiem MeCN wurde **6** (208 mg, 0.6 mmol) als Feststoff in ca. 15 min gegeben. Die unter Stickstoff gerührte Reaktionsmischung wurde innerhalb von 2 h tiefrot, und nach ca. 12 h bildete sich ein roter Niederschlag. Nach weiteren 9 h Röhren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und es blieb ein hellroter Feststoff zurück, der in MeNO₂ aufgenommen wurde. Nach Filtration gab man dazu eine wäßrige Lösung von NH₄PF₆, bis keine weitere Fällung aus der roten Lösung mehr eintrat. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in CHCl₃/MeNO₂ aufgenommen. Polymere Verunreinigungen wurden abfiltriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde aus MeNO₂/EtOAc umkristallisiert. Das rote Produkt wurde abfiltriert, mit H₂O, MeOH und Et₂O gewaschen und getrocknet. Es fielen 250 mg (20 %) **8**·4PF₆ als hellroter Feststoff, Fp > 280 °C, an. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Eindiffundieren von gasförmigem iPr₂O in einer Lösung von **8**·4PF₆ in MeCN erhalten.

9·4PF₆: **6** (60 mg, 0.17 mmol), **5**·2PF₆ (122 mg, 0.15 mmol) und **7** (200 mg, 0.3 mmol) wurden in wasserfreiem MeCN (5 mL)/CHCl₃(1 mL) gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur 60 h gerührt. Nach Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum blieb ein hellpurpurfarbener Feststoff zurück, der an SiO₂ mit MeOH/2 M NH₄Cl/MeNO₂ (7.2:1) chromatographiert wurde. Eine gesättigte wäßrige Lösung von NH₄PF₆ wurde zu der das Rohprodukt enthaltenden Fraktion gegeben, und das Lösungsmittelgemisch wurde abgedampft. Der feste Rückstand wurde in MeNO₂ aufgenommen und das anorganische Material mit H₂O ausgewaschen. Nach Eindampfen blieb ein purpurfarbener Feststoff zurück, der als H₂O-Aufschämmung filtriert, mit MeOH und Et₂O gewaschen und getrocknet wurde. Es fielen 100 mg (31 %) **9**·4PF₆ an (Fp > 280 °C).

Ein eingegangen am 5. Februar 1991 [Z 4425]

- [1] 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.
- [2] 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, unveröffentlicht.
- [3] Auf ähnliche Weise wie in der Literatur für die Synthese von 1·2PF₆ beschrieben (W. Geuder, S. Hüning, A. Suchy, *Angew. Chem. 95* (1983) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 489; *Tetrahedron 42* (1986) 1665) wurde das Dikation **5**·2PF₆, Fp = 151–154 °C, in einer Ausbeute von 37 % aus 4,4'-Dibrommethylbiphenyl und **8** Äquiv. Bipyridin in MeCN (Rückfluß) erhalten.
- [4] [3]-Catenane wurden bisher durch mehrstufige Synthesen hergestellt (G. Schill, C. Zürcher, *Angew. Chem. 81* (1969) 996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8* (1969) 988; G. Schill, K. Murjahn, W. Vetter, *Justus Liebigs Ann. Chem. 740* (1970) 18; G. Schill, K. Rissler, H. Fritz, W. Vetter, *Angew. Chem. 93* (1981) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. 20* (1981) 187; K. Rissler, G. Schill, H. Fritz, W. Vetter, *Chem. Ber. 119* (1986) 1374) sowie nach Cu¹-gesteuerter Templatssynthese von [3]-Catenaten durch Demetallierung (J.-P. Sauvage, K. Weiss, *J. Am. Chem. Soc. 107* (1985) 6108; C. O. Dietrich-Buchecker, A. Khemiss, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986*, 1376; C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilheim, A. K. Khemiss, J.-P.

Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. 99* (1987) 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26* (1987) 661; J. Guilheim, C. Pascard, J.-P. Sauvage, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 8711; C. O. Dietrich-Buchecker, C. Hemmert, A. Khemiss, J.-P. Sauvage, *ibid. 112* (1990) 8002.

- [5] Die Bildung von **8**·4PF₆ und **9**·4PF₆ ist insofern bemerkenswert, als es in MeCN keinen Hinweis auf eine Komplexierung zwischen **5**·2PF₆ und **3** oder **7** gibt. Über den Mechanismus der in Schema 2 dargestellten Reaktion kann man – ebenso wie über den der Reaktion von Schema 1 – im Augenblick nur spekulieren. Denkbar ist, daß das Dikation **5** zunächst mit zwei Äquivalenten 4,4'-Dibrommethylbiphenyl zu einem acyclischen Tetraaktat reagiert, welches dann mit zwei Äquivalenten **3** oder **7** einen Komplex bildet, bevor schließlich noch kompetitives Auflösen der makrocyclischen Polyether eine schnelle Disproportionierung mit weiterem Dikationen **5** eintritt.
- [6] Die FAB-Massenspektren wurden mit einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer (Beschleunigungsspannung: 3 kV; Auflösung: 1500; Xenon als Primäratommstrahl) und einem DS90-System erhalten. Zur Erzeugung des Atomstrahls dienten eine angepaßte Sattelfeld-Quelle (Ion Tech Ltd) bei etwa 7 keV und ein Röhrenstrom von etwa 2 mA. Die Proben (**8**·4PF₆ und **9**·4PF₆) wurden in einer auf einem Edelstahlprobenkopf aufgebrachten Schicht von wenig 3-Nitrobenzylalkohol gelöst. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Positiv-Ionen-Modus mit einer Scangeschwindigkeit von 30 s pro 10 m/z-Werten.
- [7] Kristalldaten für **8**·4PF₆·X, wobei X für nicht identifizierte Lösungsmittelbestandteile steht (die Gitterplätze sind nur teilweise besetzt): triklin, $a = 13.462(3)$, $b = 15.002(4)$, $c = 16.180(4)$ Å, $\alpha = 72.40(2)$, $\beta = 83.46(2)$, $\gamma = 73.67(2)$ °, $V = 2988$ Å³, Raumgruppe PI, Z = 1 (das Molekül ist um ein Symmetriezentrum angeordnet), $\rho = 1.36$ g cm⁻³, 3126 beobachtete unabhängige Reflexe mit $[(F_0) > 3\sigma(F_0)]$, $2\theta \leq 100$ ° verfeinert bis $R = 0.130$, $R_w = 0.143$.
- [8] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scan; CuK_α-Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Weitere Enzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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.
- [9] Der tetrakationische Makrocyclus ist starr und hat die Form einer quadratischen Schachtel. Dabei beträgt der Torsionswinkel zwischen den Pyridiniumringen der Bipyridinium-Einheiten 18° und der zwischen den Phenylengringen der Biphenyl-Einheiten 29°. Durch die nichtebene Konformation der acht aromatischen Ringe wird die Spannung im Molekül verringert. Obwohl die Spannung über den gesamten Makrocyclus verteilt ist, findet man die größten Verbiegungen bei den N-CH₂- und C-CH₂-Bindungen, die von den Bipyridinium- bzw. den Biphenyl-Einheiten ausgehen. Die Winkel zwischen diesen Bindungen betragen 17° bzw. 25°. Solche und sogar noch größere Verzerrungen sind bereits von dem kleineren tetrakationischen Makrocyclus im [2]-Catenan **4**·4PF₆ bekannt (B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem. 100* (1988) 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1547; P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid. 100* (1988) 1608 bzw. 27 (1988) 1550), sowie von hochgespannten makrocyclischen Biarylen, bei denen die normalerweise colinearen von den *para*-Positionen ausgehenden C-CH₂-Bindungen einen Winkel von 65° bilden (H. M. Colquhoun, C. C. Dudman, M. Thomas, C. A. O'Mahony, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990*, 336).
- [10] Die Ebenen (Abb. 2) der inneren (grünen) und der äußeren (roten) Hydrochinonringe sind stapelartig in einem Abstand von 3.56 bzw. 3.32 Å zur mittleren Ebene des Bipyridiniumringsystems angeordnet. Zudem liegen Kante-an-Fläche-Wechselwirkungen (S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science (Washington DC) 229* (1985) 23; *J. Am. Chem. Soc. 108* (1986) 7995; *FEBS Lett. 203* (1986) 139; *Adv. Protein Chem. 39* (1988) 125); zwischen den inneren Hydrochinonringen und den Phenylengringen der Biphenyl-Einheiten vor. Die Abstände zwischen den Ringmittelpunkten betragen bei diesen Wechselwirkungen vom „T“-Typ 5.03 bzw. 5.93 Å, der Hydrochinonring steht dabei senkrecht zum näher gelegenen Phenylengring. Neuere Diskussionen zur Natur der π-π-Wechselwirkungen zwischen aromatischen Molekülen siehe bei W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Chem. Soc. 112* (1990) 4768, C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *ibid. 112* (1990) 5525.
- [11] Der Abstand zwischen den Ebenen der äußeren (roten) Hydrochinonringe in benachbarten [3]-Catenan-Molekülen beträgt 3.66 Å. Bemerkenswerterweise liegen alle O-CH₂-Bindungen etwa in den Ebenen der zugehörigen Hydrochinonringe (A. Makriyannis, S. Fesik, *J. Am. Chem. Soc. 104* (1982) 6462; L. I. Kruse, J. K. Cha, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982*, 1329; J. D. Mersh, J. K. M. Sanders, S. A. Matlin, *ibid. 1983*, 306). Dabei nehmen sie zueinander *anti*-Konfiguration in den äußeren und *syn*-Konfiguration in den inneren (grünen) Hydrochinonringen ein.
- [12] ¹H-NMR (400 MHz in CD₃COCD₃; CD₃CN, 70:30): **8**·4PF₆ bei –70 °C: $\delta = 2.56$ (br s, 8 H, CH₂O α zum „inneren“ OC₆H₄O), 3.41 (br s, 16 H, β -CH₂O), 3.61 (s, 8 H, CH₂O α zum „äußersten“ OC₆H₄O), 3.77 (br s, 32 H, γ - und δ -CH₂O), 4.32 (br s, 8 H, „innere“ OC₆H₄O), 5.86 (s, 8 H, CH₂N⁺), 6.19 (br s, 8 H, „äußere“ OC₆H₄O), 7.79 (s, 16 H, Biphenyl-H), 7.84 (d, 8 H, *m*-bpy-H), 9.09 (d, 8 H, *o*-bpy-H); bei Raumtemperatur: $\delta = 3.13$ (br s, 16 H, α -CH₂O), 3.60 (m, 16 H, β -CH₂O), 3.81 (m, 16 H, γ -CH₂O),

3.85 (m, 16 H, δ -CH₂O), 5.25 (br s, 16 H, OC₆H₄O), 5.88 (s, 8 H, CH₂N[⊕]), 7.70-7.80 (m, 16 H, Biphenylen-H), 7.85 (d, 8 H, *m*-bpy-H), 9.12 (d, 8 H, α -bpy-H). – **9·4PF₆** bei -60°C : δ = 3.49-4.15 (m, 64 H, α -, β -, γ - und δ -CH₂O), 3.72 (d, 4 H, „innere“ H4, H8), 5.24 (t, 4 H, „innere“ H3, H7), 5.50 (d, „innere“ H2, H6), 5.74 (d, 4 H, CH₂N[⊕]), 6.02 (d, 4 H, CH₂N[⊕]), 6.30 (d, 4 H, „äußere“ H2, H6), 6.69 (d, 4 H, *m*-bpy-H), 6.91 (d, 4 H, *m*-bpy-H), 6.93 (t, 4 H, „äußere“ H3, H7), 7.02 (d, 4 H, „innere“ H4, H8, 7.89 (d, 8 H, α -Biphenylen-H), 7.92-8.21 (m, 8 H, *m*-Biphenylen-H), 8.54 (d, 4 H, α -bpy-H), 8.88 (d, 4 H, α -bpy-H); in CD₃CN bei $+60^{\circ}\text{C}$: δ = 3.60-3.95 (m, 64 H, α -, β -, γ - und δ -CH₂O), 5.70 (br s, 8 H, CH₂N[⊕]), 5.84 (br s, 8 H, H2, H6), 6.12 (br m, 8 H, H3, H7), 6.37 (d, 8 H, *m*-bpy-H), 7.83 (d, 8 H, *b*-Biphenylen-H), 7.96 (d, 8 H, *m*-Biphenylen-H), 8.48 (br s, 8 H, α -bpy-H). Das Signal für H4, H8 (8 H) ist zu breit, um detektiert zu werden, und verschmilzt mit der Grundlinie, vermutlich etwa bei δ = 5.50-7.02.

[13] Ein Vergleich dieser ΔG^{\ddagger} -Werte mit den Werten 15.6 und 17.2 kcal mol⁻¹ der freien Aktivierungsenthalpie in CD₃CN für den Durchgang von **3** bzw. **7** durch den kleineren Makrocyclus von **4·4PF₆** und dem analogen [2]-Catenan, bei dem die Di-*p*-phenylen- durch Naphthylen-Einheiten ersetzt sind, zeigt, daß es für beide Polyether einfacher ist, gleichzeitig um das größere Cyclophan zu rotieren als einzeln durch das kleinere „durchzuschlüpfen“.

[14] Die elektrochemischen Experimente wurden mit einem Universal-Programmgerät (Princeton Applied Research, Modell 175), einem Potentiostaten (Modell 173) und einem digitalen Coulometer mit positivem Rückkopplungskreis zur Kompensierung des inneren Widerstands (Modell 179) durchgeführt. Voltammogramme wurden mit einem Soltec-VP-6423S-X-Y-Schreiber aufgezeichnet. Eine Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode (0.080 cm²), ein Platinfädchen und eine gesättigte Natriumchlorid-Kalomelelektrode (SSCE) wurden als Arbeits-, Hilfs- bzw. Referenzelektrode benutzt. Alle für die voltammetrischen Experimente benutzten Lösungen wurden durch Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit; die Experimente wurden unter Stickstoff durchgeführt.

[15] Das zweite Redoxpotential liegt für **4·4PF₆** bei -438 und für sein Diphenho-Analogon bei -572 mV.

[16] Bisher sind alle Versuche, den großen tetrakationischen Makrocyclus z. B. mit 1,4,7,14,17,20-Hexaoxa[7.7]paracyclophan als Matrize herzustellen, erfolglos geblieben.

[17] Beispiele für Selbstassoziation bei chemischen Systemen: P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **103** (1991) 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991), Nr. 8, zit. Lit.

Molekulare Eisenbahn: Selbstassoziation und dynamische Eigenschaften von zwei neuen Catenanen**

Von Peter R. Ashton, Christopher L. Brown,
Ewan J. T. Chrystal, Keith P. Parry, Marek Pietraszkiewicz,
Neil Spencer und J. Fraser Stoddart*

Bei der Synthese der tetrakationischen Makrocyclen Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) und Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen) in Gegenwart von 1,4,7,10,13,20,23,26,29,32-Decaoxa[13.13]paracyclophan im Überschuß wurden ein [2]-Catenan^[1] bzw. ein [3]-Catenan^[2] in guten Ausbeuten erhalten, d. h. eine Vergrößerung des tetrakationischen Makrocyclus führte zur Bildung eines [3]-Catenans. Im Hinblick auf die Nutzung des Prinzips der Selbstassoziation für die Syn-

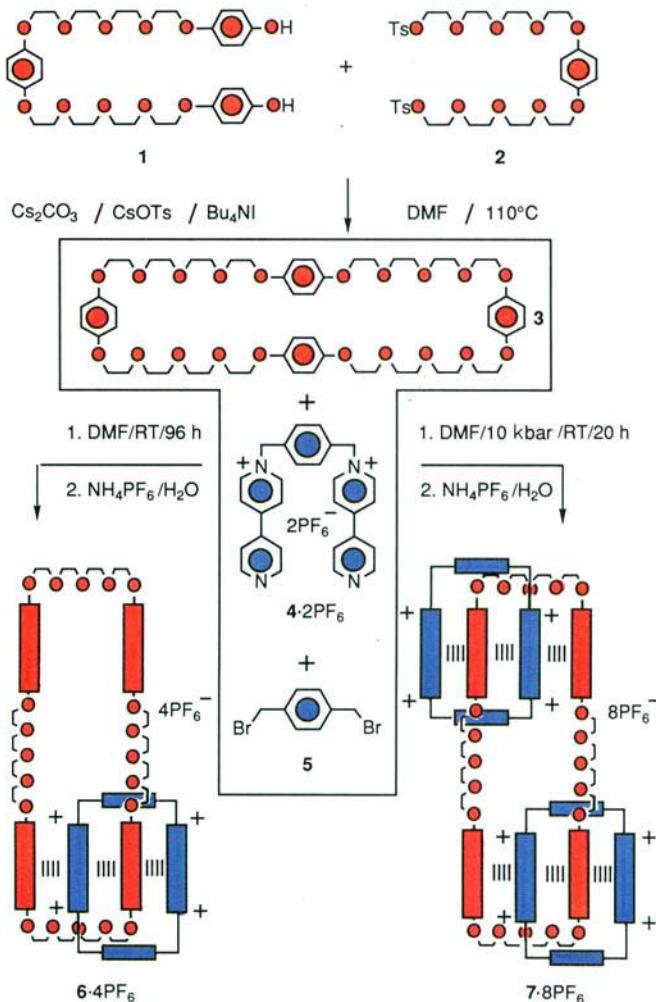
[*] Prof. J. F. Stoddart[*], P. R. Ashton, C. L. Brown, Dr. N. Spencer
Department of Chemistry
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)
Dr. E. J. T. Chrystal, Dr. K. Parry
Jewell's Hill Research Station, ICI Agrochemicals
GB-Bracknell, Berkshire RG12 6EY (Großbritannien)
Dr. M. Pietraszkiewicz
Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences
PL-01-224 Warschau, Ksiazaka 44/52 (Polen)

[+] Neue Adresse:
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
[**] Diese Arbeit wurde in Großbritannien von der University of Sheffield, von ICI Agrochemicals sowie vom Agricultural and Food und vom Science and Engineering Research Council und in Japan von der National Economic Development Organization gefördert.

these von [n]-Catenanen stellt sich nun die Frage: Was würde passieren, wenn der Polyether-Makrocyclus vergrößert würde?

Wir berichten nun über die in hoher Verdünnung ablaufende, durch Caesium-Ionen^[3] und Phasentransferkatalyse^[4] geförderte Synthese des Icosaoxacyclophans **3** in hervorragender Ausbeute^[5] aus den unmittelbaren Vorläufern, dem Diphenol **1** und dem Ditosylat **2**, und über die Synthese des [2]-Catenans **6·4PF₆** in Dimethylformamid (DMF) durch Umsetzung von **4·2PF₆**^[6] mit einer nahezu äquimolaren Menge **5** in Gegenwart von **3** bei Raumtemperatur sowie dessen Isolierung. Nach der FAB-massenspektrometrischen Charakterisierung dieses neuen [2]-Catenans^[7] beschreiben wir, daß sich die Cyclophan-Moleküle offensichtlich wie eine „molekulare Eisenbahn“^[9] verhalten, was man aus der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren^[8] schließen kann. Daraufhin zeigen wir, daß ein [3]-Catenan, **7·8PF₆**, hergestellt werden kann, wenn man **3**, **4·2PF₆** und **5** bei 10 kbar umsetzt. Schließlich wird durch dynamische NMR-Spektroskopie^[10] verdeutlicht, wie es den beiden „molekularen Zügen“ in **7·8PF₆** gelingt, zusammen den durch **3** gebildeten „Rundkurs“ zu befahren.

Nach unserer Auffassung war eine effiziente Synthese von **3** aus leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien wie **1** und **2**



Schema 1. Caesium-unterstützte Templat-gestützte Synthese von **3** aus dem Diphenol **1** und dem Ditosylat **2** und nachfolgende Templat-gestützte Synthese des [2]-Catenans **6·4PF₆** und des [3]-Catenans **7·8PF₆** aus **3**, **4·2PF₆** und **5**. In den Formeln der Catenane sind **3** und das aus **4** und **5** gebildete tetrakationische Cyclophan durch folgende Symbole dargestellt: Hydrochinonringe = rote Rechtecke; *p*-Phenylringe = kleine blaue Rechtecke, Bipyridinium-Einheiten = große blaue Rechtecke. RT = Raumtemperatur.