

3.85 (m, 16H, δ -CH₂O), 5.25 (br s, 16H, OC₆H₄O), 5.88 (s, 8H, CH₂N⁺), 7.70-7.80 (m, 16H, Biphenylen-H), 7.85 (d, 8H, *m*-bpy-H), 9.12 (d, 8H, α -bpy-H). – 9 · 4PF₆ bei – 60 °C: δ = 3.49-4.15 (m, 64H, α -, β -, γ - und δ -CH₂O), 3.72 (d, 4H, „innere“ H₄, H₈), 5.24 (t, 4H, „innere“ H₃, H₇), 5.50 (d, „innere“ H₂, H₆), 5.74 (d, 4H, CH₂N⁺), 6.02 (d, 4H, CH₂N⁺), 6.30 (d, 4H, „äußere“ H₂, H₆), 6.69 (d, 4H, *m*-bpy-H), 6.91 (d, 4H, *m*-bpy-H), 6.93 (t, 4H, „äußere“ H₃, H₇), 7.02 (d, 4H, „innere“ H₄, H₈), 7.89 (d, 8H, α -Biphenylen-H), 7.92-8.21 (m, 8H, *m*-Biphenylen-H), 8.54 (d, 4H, *o*-bpy-H), 8.88 (d, 4H, *o*-bpy-H); in CD₃CN bei + 60 °C: δ = 3.60-3.95 (m, 64H, α -, β -, γ - und δ -CH₂O), 5.70 (br s, 8H, CH₂N⁺), 5.84 (br s, 8H, H₂, H₆), 6.12 (br m, 8H, H₃, H₇), 6.37 (d, 8H, *m*-bpy-H), 7.83 (d, 8H, *o*-Biphenylen-H), 7.96 (d, 8H, *m*-Biphenylen-H), 8.48 (br s, 8H, *o*-bpy-H). Das Signal für H₄, H₈ (8H) 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 Makrocyclen von 4 · 4PF₆ und dem analogen [2]-Catenan, bei dem die Di-*p*-phenylen- durch Naphthyl-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 Platinföhnchen und eine gesättigte Natriumchlorid-Kalomielektrode (SSCE) wurden als Arbeits-, Hilfs- bzw. Referenzelektrode benutzt. Alle für die voltametrischen 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 Dinaphtho-Analogon bei – 572 mV.
- [16] Bisher sind alle Versuche, den großen tetrakationischen Makrocyclen 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**

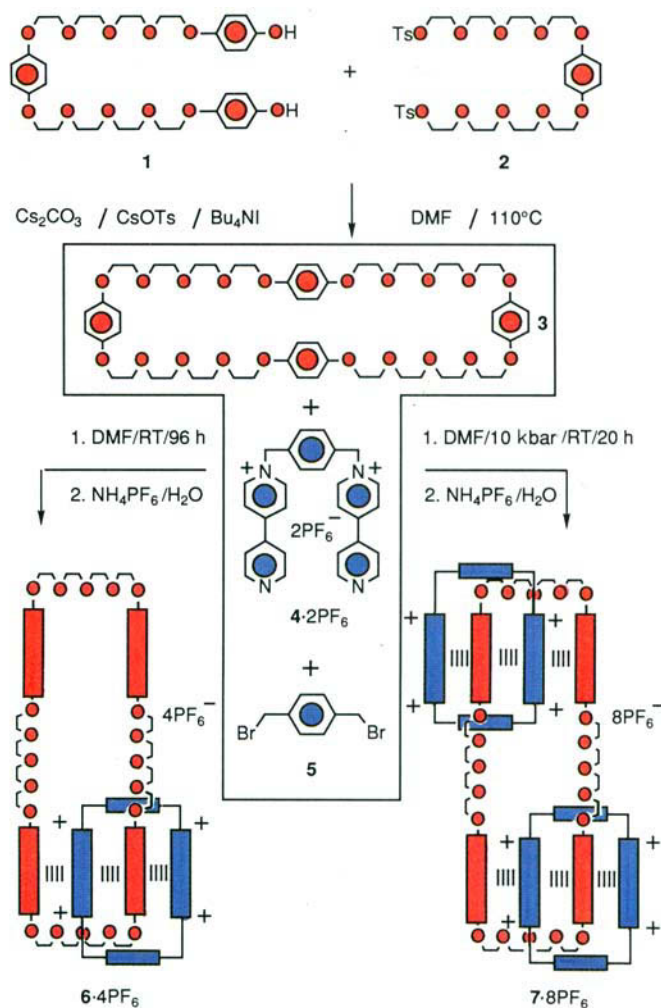
Von Peter R. Ashton, Christopher L. Brown,
Ewan J. T. Chrystal, Keith P. Parry, Marek Pietraszkiewicz,
Neil Spencer und J. Fraser Stoddart*

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 Makrocyclen führte zur Bildung eines [3]-Catenans. Im Hinblick auf die Nutzung des Prinzips der Selbstassoziation für die Syn-

these von [n]-Catenanen stellte sich nun die Frage: Was würde passieren, wenn der Polyether-Makrocyclen 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*-Phenylenringe = kleine blaue Rechtecke, Bipyridinium-Einheiten = große blaue Rechtecke. RT = Raumtemperatur.

[*] Prof. J. F. Stoddart[*], P. R. Ashton, C. L. Brown, Dr. N. Spencer
Department of Chemistry
GB-Sheffield S37HF (Großbritannien)
Dr. E. J. T. Chrystal, Dr. K. Parry
Jealott's Hill Research Station, ICI Agrochemicals
GB-Bracknell, Berkshire RG126EY (Großbritannien)
Dr. M. Pietraszkiewicz
Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences
PL-01-224 Warschau, Ksypzaka 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.

der Schlüssel für einen weiteren Fortschritt bei der Synthese selbstassoziierender Catenane. Das Arbeiten bei hoher Verdünnung und hoher Temperatur, das Nutzen des Caesium-Effekts^[3] und die Phasentransferkatalyse^[4] ermöglichten nun die Synthese von **3** in einer Ausbeute von 62 % (Schema 1)^[5]. Während unsere früheren Versuche, Catenane mit **3** als Bestandteil herzustellen – bisher immer mit dem Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenyl)-Tetrakation als zweitem Bestandteil – erfolglos waren, konnten wir nun Catenane mit **3** erhalten, indem wir das kleinere Tetrakation aus **4**·2 PF₆ und 1.1 Äquivalenten **5** in Gegenwart von 0.7 Äquivalenten **3** synthetisierten (Schema 1). Das Produkt wurde nach chromatographischer Reinigung und Umwandlung in das Tetraakis(hexafluorophosphat) als [2]-Catenan **6**·4 PF₆ identifiziert. Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrometrie liefert Signale bei *m/z* 2028, 1884 und 1739, die der Abspaltung von einem, zwei bzw. drei PF₆[−]-Ionen aus **6**·4 PF₆ entsprechen.

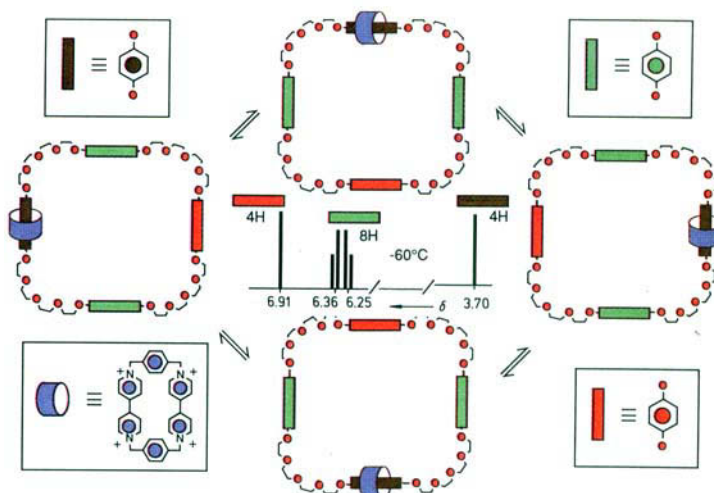
Die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums von **6**·4 PF₆ in CD₃COCD₃^[8] weist auf zwei gleichzeitig ablaufende, intramolekulare dynamische Prozesse hin (Tabelle 1): 1. Das tetrakationische Cyclophan (blau) dreht sich

Tabelle 1. Aus der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren der Catenane **6**·4 PF₆ und **7**·8 PF₆, aufgenommen bei 400 MHz, abgeleitete kinetische und thermodynamische Größen [a].

Untersuchte Protonen	Δ <i>v</i> [Hz]	<i>k</i> [s ^{−1}]	<i>T</i> _c [°C]	Δ <i>G</i> _c [‡] [kcal mol ^{−1}]
OC ₆ H ₄ O in 6 ·4 PF ₆ [b]	32 [d]	101	13.5	14.1
σ-bpy-H in 6 ·4 PF ₆	60 [d]	189	−72	9.5
OC ₆ H ₄ O in 7 ·8 PF ₆ [b, c]	20 [e]	63	0	13.6

[a] Die *k*-Werte wurden nach der Austauschmethode (J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, 1982, Kapitel 6) mit der Näherungsgleichung $k = \pi(\Delta\nu)$ bestimmt, die Δ*G*_c[‡]-Werte bei der Koaleszenztemperatur *T*_c mit der Eyring-Gleichung berechnet. [b] Protonen der „besetzten“ Hydrochinonringe (schwarz in Schema 2 und 3). [c] Das Tieftemperaturverhalten von **7**·8 PF₆ wird noch untersucht. Wir nehmen jedoch an, daß der zugehörige Δ*G*_c[‡]-Wert < 10 kcal mol^{−1} sein wird. [d] Aufgenommen in CD₃COCD₃. [e] Aufgenommen in CD₃CN.

um die OC₆H₄O-Achse des „besetzten“ Hydrochinonrings von **3** (rot), was einen Platzwechsel zwischen seinen „inneren“ und „äußeren“ Bipyridinium-Einheiten bedeutet. 2. Zugleich bewegt sich das tetrakationische Cyclophan entlang der Polyetherketten von **3** von einem Hydrochinonring zum nächsten. Der erstgenannte Vorgang mit einem Δ*G*_c[‡]-Wert von 9.5 kcal mol^{−1} deutet sich bei −72 °C in der Verbreiterung des Signals der σ-bpy-H-Atome an (Tabelle 1). Unterhalb von −80 °C schließlich spaltet das Signal in zwei Signale auf, die den „inneren“ und „äußeren“ Bipyridinium-Einheiten zugeordnet werden können. Lange bevor diese tiefen Temperaturen erreicht sind (z. B. bei −60 °C), wird der zweite dynamische Vorgang (Schema 2) auf der ¹H-NMR-Zeitskala „eingefroren“. Dies zeigt sich erstens in einem Hochfeld-Singulett (4H) bei δ ≈ 3.70, das durch ein Sättigungstransfer-Experiment dem schwarz gezeichneten Hydrochinon-„Bahnhof“, an dem der blau gezeichnete „Zug“ angehalten hat, zugeordnet wird, zweitens in einem A₂B₂-Teil (8H) (δ = 6.25 und 6.36) der benachbarten (grünen) Hydrochinon-„Bahnhöfe“ und drittens in einem Tieffeld-Singulett (4H) bei δ = 6.91 des (roten) Hydrochinonrings, des auf der „Schiene“ **3** dem blau gezeichneten „Zug“ gegenüberliegenden „Bahnhofs“. Aus der Signalverbreiterung bei +13.5 °C (Tabelle 1) ergibt sich für diesen Prozeß eine Aktivierungsbarriere von 14.1 kcal mol^{−1}, die der „Zug“ auf seiner „Fahrt“ zwischen zwei „Bahnhöfen“ überwinden muß. Bei 80 °C in CD₃CN sind die vier Hydrochinonringe auf der ¹H-NMR-Zeitskala dann äquivalent, und die Signale ihrer

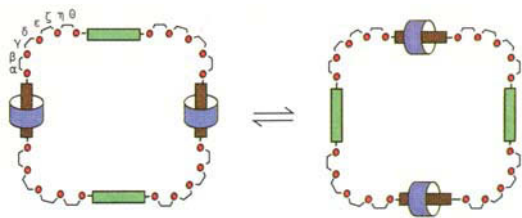


Schema 2. Entartete Umlagerungen des [2]-Catenans **6**·4 PF₆ durch Bewegung des tetrakationischen Cyclophans (blau) um den Makrocyclus **3** von einem Hydrochinonring zum nächsten. Koordinierte Hydrochinonringe sind schwarz, freie grün oder rot dargestellt, je nachdem, ob sie neben oder gegenüber der koordinierten Einheit angeordnet sind. In der Mitte des Schemas ist das ¹H-NMR-Spektrum des Hydrochinonrings von **6**·4 PF₆ bei −60 °C als Strichdiagramm dargestellt.

Protonen werden zu einem breiten Multipllett zwischen δ = 5.76 und 6.30. Der „molekulare Zug“ bewegt sich nun in der Sekunde vierzehntausendmal um den „Rundkurs“ und dreht sich dabei neunmillionenmal um sich selbst!

Schon während der Synthese und Isolierung des [2]-Catenans **6**·4 PF₆ mutmaßten wir, daß eine weitere Verbindung – das verwandte [3]-Catenan, bei dem **3** zwei makrocyclische Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)-Tetrakationen „aufgefädelt“ hat – in sehr geringen Mengen entstanden sein könnte. Angesichts der Tatsache, daß die Menshutkin-Reaktion^[10] durch sehr hohe Drücke begünstigt wird^[11], führten wir die Umsetzung von **4**·2 PF₆ mit **5** in Gegenwart von etwa sechs Äquivalenten **3** unter einem Druck von 10 kbar durch (Schema 1). Nach Behandlung des Rohprodukts mit einer gesättigten wäßrigen NH₄PF₆-Lösung und fraktionierendem Umkristallisieren aus MeNO₂/CHCl₃ bei −18 °C wurde das [3]-Catenan **7**·8 PF₆ anhand seines Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrums, das die der Abspaltung von einem, zwei, drei, vier und fünf PF₆[−]-Ionen aus **7**·8 PF₆ entsprechenden Signale bei *m/z* 3129, 2984, 2839, 2694 bzw. 2549 aufweist, identifiziert. Weitere Peaks bei *m/z* 2028 und 1884, die der Abspaltung von einem bzw. zwei PF₆[−]-Ionen aus **6**·4 PF₆ entsprechen, zeigen, daß das [3]-Catenan im Massenspektrometer zum [2]-Catenan fragmentiert.

Die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums des [3]-Catenans **7**·8 PF₆ in CD₃CN^[12] zeigt, daß analoge Austauschvorgänge ablaufen wie beim [2]-Catenan **6**·4 PF₆. Über den unter −40 °C eintretenden Tieftemperaturprozeß sind noch keine definitiven Aussagen möglich, dagegen ließ sich ein bei höherer Temperatur ablaufender Prozeß mit einer Aktivierungsbarriere von 13.6 kcal mol^{−1} (Tabelle 1) als Platzwechsel zwischen den gegenüberliegenden „besetzten Bahnhöfen“ (schwarze Hydrochinonringe, δ ≈ 3.39, zugeordnet durch ein Sättigungstransfer-Experiment bei −40 °C) sowie zwischen den gegenüberliegenden „unbesetzten Bahnhöfen“, (grüne Hydrochinonringe, δ = 6.10 bei −40 °C) erklären (Schema 3). Nur dieses in Schema 3 dargestellte Translationsisomerenpaar^[13] kann ¹H-NMR-spektroskopisch bei −40 °C nachgewiesen werden, d. h. die beiden „molekularen Züge“ lassen in beiden Richtungen einen „Bahnhof“ zwischen sich frei, wenn sie „im Kreis herum fahren“. Zusammenstöße geschehen nicht!



Schema 3. Entartete Umlagerung von $7 \cdot 8 \text{ PF}_6$ durch simultane Bewegung der Cyclophan-Tetrakationen (blau) von einem Paar gegenüberliegender Hydrochinonringe zum anderen. Koordinierte Hydrochinonringe sind schwarz, frei grün dargestellt.

Es ist wirklich bemerkenswert, daß ein so stark positiv geladenes [3]-Catenan wie 7^{8+} durch Selbstassoziation in einer kontrollierten, schrittweisen Umsetzung aus dem (roten) Polyether 3 und den für das (blaue) tetrakationische Cyclophan nötigen Komponenten über das [2]-Catenan 6^{4+} als Zwischenprodukt hergestellt werden kann. Es ist ermutigend für die weitere Arbeit, daß, wie die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Moleküldynamik zeigt, der mit der Templat-gesteuerten Synthese von 6^{4+} und 7^{8+} verbundene Ordnungszustand in den Produkten in Lösung fortbesteht.

Sowohl das [2]-Catenan 6^{4+} als auch das [3]-Catenan 7^{8+} erinnern an einen „Zug“, der einen „Rundkurs befährt“. Eine der vielen noch verbleibenden Herausforderungen ist es, zu zeigen, wie ein solcher „molekularer Zug“ mit geeigneten Signalinstrumenten gesteuert werden kann.

Besonders Templat-gesteuerte Synthesen, die erstens auf dem Caesium-Effekt zur effizienten Synthese eines großen, neutralen Makrocyclus beruhen und zweitens zunächst einen Teil dieses Makrocyclus und dann den gesamten Makrocyclus als Templat für die Bildung von einem und dann zwei „aufgefädelten“ Cyclophan-Tetrakationen nutzen, zeigen deutlich^[14], wie *molekulare Erkennung wieder molekulare Erkennung erzeugt*, ein Aspekt, der für die Synthesepaxis durchaus reizvoll ist.

Experimentelles

1: Das Diphenol 1 wurde in einer vierstufigen Synthese aus den kommerziell erhältlichen Verbindungen 4-Benzyloxyphenol und 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol erhalten: Alkylierung von 4-Benzyloxyphenol (Bu_4NI , KOH, EtOH, 60°C , 15 h) mit 2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethanol und nachfolgende Tosylierung (TsCl , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) lieferte das Monotosylat 1-Benzyloxy-4-[2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy]benzol-4'-methylbenzolsulfonat, welches zur Dialkylierung (NaH , DMF) von 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol verwendet wurde. Katalytische Hydrierung (H_2 , Pd/C, EtOH) des aus dieser Dialkylierung erhaltenen Dibenzylethers lieferte 1 in einer Ausbeute von 31%; $\text{Fp} = 60\text{--}62^\circ\text{C}$; m/z (Positiv-Ionen-FAB-MS) 646 und 669 für M^+ bzw. $[M + \text{Na}]^+$; $\delta_{\text{H}}(\text{CD}_3\text{COCD}_3) = 3.58\text{--}3.65$ (m, 16H), 3.73–3.78 (m, 8H), 3.98–4.05 (m, 8H), 6.71–6.79 (m, 8H), 6.84 (s, 4H), 7.88 (s, 2H).

2: Hydrochinon wurde mit 2-[2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethoxy]ethanol zu einem Diol dialkyliert (Bu_4NI , KOH, EtOH, 80°C , 20 h; 73%), welches nach Tosylierung (TsCl , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) das Ditosylat 2 in einer Ausbeute von 93% als Öl lieferte; m/z (Positiv-Ionen FAB-MS) 770 und 793 für M^+ bzw. $[M + \text{Na}]^+$; $\delta_{\text{H}}(\text{CD}_3\text{COCD}_3) = 2.43$ (s, 6H), 3.47–3.52 (m, 8H), 3.52–3.58 (m, 4H), 3.58–3.68 (m, 8H), 3.74–3.78 (m, 4H), 4.01–4.05 (m, 4H), 4.12–4.16 (m, 4H), 6.85 (s, 4H), 7.44–7.49 (m, 4H), 7.78–7.81 (m, 4H).

3: Eine Lösung des Diphenols 1 (323 mg, 0.5 mmol) und des Ditosylats 2 (385 mg, 0.5 mmol) in DMF (20 mL) wurde innerhalb von 3 h zu einer auf 110°C erwärmten und kräftig gerührten Lösung von Cs_2CO_3 (1.63 g, 5 mmol), CsOTs (304 mg, 1 mmol) und Bu_4NI (10 mg) in 50 mL DMF getropft. Die Reaktionsmischung wurde ca. 12 h bei 110°C weitergerührt. Beim Abkühlen wurde die Lösung filtriert, der Rückstand mit CHCl_3 gewaschen und die organischen Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verblieb ein Rückstand, der mit CHCl_3 (70 mL) und H_2O (5 mL) ausgeschüttelt wurde. Die CHCl_3 -Phase wurde eingeeignet und lieferte ein Rohprodukt, aus dem durch chromatographische Trennung (SiO_2 ; 3% MeOH in CHCl_3) 3 isoliert wurde (333 mg, 62%); $\text{Fp} = 96\text{--}98^\circ\text{C}$; m/z (Positiv-Ionen-FAB-MS) 1072 und 1095 für M^+ bzw. $[M + \text{Na}]^+$; $\delta_{\text{H}}(\text{CDCl}_3) = 3.66\text{--}3.69$ (m, 16H), 3.69–3.73 (m, 16H), 3.80–3.83 (m, 16H), 4.03–4.06 (m, 16H), 6.81 (s, 16H).

$6 \cdot 4 \text{ PF}_6$: 5 (290 mg, 1.1 mmol), $4 \cdot 2 \text{ PF}_6$ (772 mg, 1.0 mmol) und 3 (750 mg, 0.7 mmol) wurden in wasserfreiem DMF (40 mL) gelöst, und die Lösung wurde bei Raumtemperatur 96 h gerührt. Anschließend wurde sie zu einer gesättigten wäßrigen NH_4PF_6 -Lösung gegeben. Aus der auf 90°C erwärmten Mischung fiel ein intensiv farbiger Niederschlag aus, der abfiltriert und nacheinander mit H_2O , MeOH, CHCl_3 und Et_2O gewaschen wurde. Der feste Rückstand wurde in MeNO_2 gelöst und polymeres Material durch vorsichtiges Ausfällen mit CHCl_3 entfernt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels bei reduziertem Druck verblieb ein roter Feststoff, der chromatographisch (SiO_2 ; $\text{MeOH}/2 \text{ M NH}_4\text{Cl}/\text{MeNO}_2$, 7/2/1) aufgearbeitet wurde. Beim Mischen der das rote Produkt enthaltenden Fraktionen mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von NH_4PF_6 fiel ein amorpher Feststoff aus, der abfiltriert, nacheinander mit H_2O , MeOH und Et_2O gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde. Es handelte sich um reines [2]-Catenan $6 \cdot 4 \text{ PF}_6$ (200 mg, 12%; $\text{Fp} > 280^\circ\text{C}$). Bisher waren alle Versuche, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, erfolglos.

$7 \cdot 8 \text{ PF}_6$: Eine Lösung von 5 (180 mg, 0.68 mmol), $4 \cdot 2 \text{ PF}_6$ (390 mg, 0.55 mmol) und 3 (100 mg, 0.09 mmol) in wasserfreiem DMF (10 mL) wurde bei Raumtemperatur 20 h unter einem Druck von 10 kbar gehalten. Die Reaktionsmischung wurde bis zur chromatographischen Reinigung wie für $6 \cdot 4 \text{ PF}_6$ beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt eine Mischung dieses [2]-Catenans zusammen mit dem [3]-Catenan $7 \cdot 8 \text{ PF}_6$ (34 mg, 11%), das durch fraktionierende Kristallisation nach Zugabe von CHCl_3 zu einer MeNO_2 -Lösung des Gemisches und Filtration der gebildeten dunkelroten Kristalle bei -18°C erhalten wurde ($\text{Fp} > 280^\circ\text{C}$). Einkristalle wurden durch Eindiffundieren von gasförmigen Dimethoxyethan in eine MeCN -Lösung (1 mL) von $7 \cdot 8 \text{ PF}_6$ (5 mg) erhalten. Beim Entfernen aus der Lösung werden sie jedoch sehr brüchig und zersetzen sich rasch. Wiederholte Versuche zur Strukturaufklärung^[15] mit in Kapillaren eingeschmolzenen kleinen Kristallen lieferten auch bei Aufnahmen mit sehr langer Belichtungszeit kaum erkennbare Streumuster. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß entweder eine Fehlordnung vorliegt oder das System thermische Schwingungen mit sehr hohen Amplituden ausführt. Die Qualität der bisher erhaltenen röntgenographischen Daten reicht nicht einmal für die Bestimmung der Elementarzelle oder der Raumgruppe aus. Die Zucht von Kristallen besserer Qualität hat sich als schwierig erwiesen.

Eingegangen am 5. Februar 1991 [Z 4426]

- [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; P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 634; C. L. Brown, D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett*, 1991, 459; 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, C. Vicent, D. J. Williams, unveröffentlicht.
- [2] P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 103 (1991) 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991), Nr. 8.
- [3] Es ist bekannt, daß Caesiumsalze schwacher Säuren (z. B. Cs_2CO_3 und CsOTs) – vor allem in einem dipolaren aprotischen Lösungsmittel wie DMF – einige recht bemerkenswerte Eigenschaften haben, die sie für präparative Zwecke äußerst nützlich machen. Zu diesen „Caesium-Effekt“ genannten Merkmalen gehören die Beschleunigung der Alkylierung von Nucleophilen sowie die ziemlich spektakuläre Zurückdrängung intermolekularer Substitutionen zugunsten intramolekularer Substitutionen. Für eine tiefgehende Diskussion der Ursachen des Caesium-Effekts siehe G. Dijkstra, W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4230.
- [4] Es wurde festgestellt (M. Pietraszkiewicz, unveröffentlichte Ergebnisse), daß die Alkylierung von Phenolen mit Halogenverbindungen – einschließlich Chlorhydrinen – durch die Zugabe von Phasentransferkatalysatoren wie Bu_4NI in basischen Medien signifikant beschleunigt wird. Für die Base-unterstützte Dialkylierung des Diphenols 1 mit dem Ditosylat 2 gilt wahrscheinlich ebenfalls diese Art von Phasentransferkatalyse.
- [5] Ohne Zugabe des Caesiumsalzes war die Ausbeute an 3 aus 1 und 2 sehr niedrig (< 5%). Auch andere Synthesestrategien erwiesen sich in der Praxis als ungeeignet. So wurden beispielsweise nach siebentägigem Erhitzen unter Rückfluß (N_2 -Atmosphäre) von 1,11-Bis[4-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]phenoxy]-3,6,9-trioxyundecan (3.1 g, 5.6 mmol) und seinem entsprechenden Ditosylat (5.0 g, 5.8 mmol) in THF (290 mL) in Gegenwart von NaH (0.45 g, 18.7 mmol) und anschließender chromatographischer Reinigung des Rohprodukts (SiO_2 ; $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$, 2/28/70) nur 150 mg (2.5%) 3 als kristallines Produkt ($\text{Fp} = 96\text{--}98^\circ\text{C}$) erhalten.
- [6] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Angew. Chem.* 95 (1983) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 489; *Tetrahedron* 42 (1986) 1665.
- [7] Die FAB-Massenspektren wurden mit einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer (Beschleunigungsspannung: 3 kV; Auflösung: 1500; Xenon als Primäratomstrahl) 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. $6 \cdot 4 \text{ PF}_6$ wurde in einer auf einem Edelstahlprobenkopf aufgetragenen Schicht von wenig 3-Nitrobenzylalkohol gelöst. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Positiv-Ionen-Modus mit einer Scangeschwindigkeit von 30 s pro Zehnerpotenz m/z -Werte.
- [8] $^1\text{H-NMR}$ von $6 \cdot 4 \text{ PF}_6$ (400 MHz): bei -60°C in CD_3COCD_3 : $\delta = 3.29-4.15$ (64 H, m, OCH_2) 3.70 (4 H, br s, „besetztes“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 5.97 (8 H, br s, $\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}$), 6.25 und 6.36 ($2 \times 4 \text{ H}$, $2 \times \text{d}$, benachbarte „unbesetzte“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 6.91 (4 H, s, gegenüberliegendes „unbesetztes“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 8.00 (8 H, br s, C_6H_4), 8.13 (8 H, br d, $m\text{-bpy-H}$), 9.27 (8 H, br d, $o\text{-bpy-H}$), 9.27 (8 H, br d, $o\text{-bpy-H}$); bei $+80^\circ\text{C}$ in CD_3CN : $\delta = 3.70-3.87$ (64 H, m, OCH_2), 5.72 (8 H, s, $\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}$), 5.76–6.30 (16 H, br m, „besetzte“ und „unbesetzte“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 7.74 (8 H, d, $m\text{-bpy-H}$), 7.78 (8 H, s, C_6H_4), 8.89 (8 H, d, $o\text{-bpy-H}$).
- [9] Wie kürzlich gezeigt wurde, verhält sich ein aus einer von zwei Hydrochinonringen unterbrochenen Polyetherkette mit großen Triisopropylsilylendgruppen und einem umschließenden tetrakationischen Cyclobis(paraquat- p -phenyl)-Makrocyclus aufgebautes [2]-Rotaxan wie ein molekulares Weber-Schiffchen: P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5131.
- [10] J. Jurczak, R. Ostaszewski, M. Pietraszkiewicz, P. Salanski, *J. Incl. Phenom.* 5 (1987) 553.
- [11] Für einen Überblick über die Anwendung sehr hoher Drücke in der chemischen Synthese siehe N. S. Isaacs, A. V. George, *Chem. Br.* 23 (1987) 47.
- [12] $^1\text{H-NMR}$ von $7 \cdot 8 \text{ PF}_6$ (400 MHz, CD_3CN): bei -40°C : $\delta = 3.30-3.35$ (8 H, m, $\alpha\text{-OCH}_2$), 3.39 (8 H, br s, „besetztes“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 3.46–3.52 (8 H, m, $\theta\text{-OCH}_2$), 3.54–3.60 (8 H, m, $\beta\text{-OCH}_2$), 3.65–3.72 (8 H, m, $\gamma\text{-OCH}_2$), 3.75–3.80 (8 H, m, $\eta\text{-OCH}_2$), 3.80–3.83 (8 H, m, $\delta\text{-OCH}_2$), 3.83–3.90 (16 H, br s, ε - und $\zeta\text{-OCH}_2$), 5.61 (16 H, br s, $\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}$), 6.10 (8 H, s, „unbesetzte“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 7.59 (16 H, d, $m\text{-bpy-H}$), 7.70 (16 H, s, C_6H_4), 8.80 (16 H, d, $o\text{-bpy-H}$); bei $+80^\circ\text{C}$: $\delta = 3.66-3.70$, 3.73–3.77, 3.80–3.84, 3.84–3.88 ($4 \times 16 \text{ H}$, m, OCH_2), 5.05 (16 H, br s, „besetzte“ und „unbesetzte“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 5.71 (16 H, s, $\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}$), 7.78 (16 H, d, $m\text{-bpy-H}$), 7.79 (16 H, s, C_6H_4), 8.89 (16 H, d, $\alpha\text{-bpy-SH}$).
- [13] Für eine Definition der Translationsisomerie siehe G. Schill, K. Rissler, H. Fritz, W. Vetter, *Angew. Chem.* 93 (1981) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 187; G. Schill, N. Schweickert, H. Fritz, W. Vetter, *ibid.* 95 (1983) 909 bzw. 22 (1983) 889. Wir danken einem der Gutachter, daß er uns auf diese Bezeichnung aufmerksam gemacht hat. Wahrscheinlich tritt bei der entarteten Umlagerung der beiden in Schema 3 dargestellten Spezies das Translationsisomer, bei dem die Cyclophan-Tetrakationen benachbarte „Bahnhöfe“ besetzen, als Zwischenprodukt auf. Für $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Detektion reicht seine Konzentration jedoch bei weitem nicht aus.
- [14] Für eine kurze Diskussion dieses Konzepts siehe J. F. Stoddart in C. Brown (Hrsg.): *Chirality in Drug Design and Synthesis*, Academic Press, London 1990, S. 53–81.
- [15] A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, unveröffentlichte Ergebnisse.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Transition Metals in Total Synthesis. Von P. J. Harrington. Wiley, Chichester 1990. xvi, 484 S., geb. £ 47.50. – ISBN 0-471-61300-2

Die äußerst begrüßenswerte Absicht dieses Buches ist es, den Wert erprobter übergangsmetallorganischer Methoden am Beispiel von Anwendungen in Schlüsselpositionen von Totalsynthesen zu demonstrieren. Es wendet sich, so der Autor im Vorwort, sowohl an fortgeschrittene Studenten als auch an Chemiker in der Praxis.

Das gut gebundene Buch, dessen sauber gesetzter Text in einem gewissen Kontrast zu den eher unprofessionellen Formelbildern steht, ist in vierzehn Kapitel unterteilt und mit einem Sachregister ausgestattet. Jedes Kapitel ist an ein oder zwei strukturell verwandten Zielverbindungen aufgehängt und beginnt stets mit einer Erläuterung von deren Herkunft und biologischen Aktivität. Anschließend wird jeweils eine Klasse übergangsmetallorganischer Verbindungen recht ausführlich beschrieben, wobei zunächst Herstellungsverfahren und dann typische Reaktivitäten abgehandelt werden. Eine

schematisch („Synform-artig“) dargestellte und knapp kommentierte Totalsynthese der „Aufmacherverbindung(en)“, in der diese Metallorganica dann eine zentrale Rolle spielen, beschließt ein jedes Kapitel. Auf diese Weise wird eine eher kleine, aber durchaus sinnvoll getroffene Auswahl von C-C-Verknüpfungsmethoden vorgestellt, in denen Übergangsmetallkomplexe entweder als Katalysatoren (z. B. Heck-Reaktion, allylische Alkylierung, Stille-Kupplung, Vollhardt-Cyclisierung), als stöchiometrische Reagentien (Pauson-Khand-Reaktion, Tebbe/Grubbs- und Schwartz-Chemie) oder als Synthesebausteine (Reaktionen an Cr-, Fe- und Co-Carbonyl- π -Komplexen, Dötz-Reaktion) Verwendung finden.

Das Buch macht beim ersten Blättern einen soliden Eindruck: Man erkennt sofort das Bemühen des Autors, dem Leser einen breiten Überblick vor allem über den präparativen Anwendungsbereich der jeweiligen Methode zu geben. Daß er sich dabei gelegentlich in Aufzählungen verliert, wobei er auch vor zehnteiligen Tabellen nicht zurückschreckt, sei verziehen. Bei der ebenfalls recht ausführlichen Erläuterung der Mechanismen wäre allerdings eine noch stärkere Betonung der gemeinsamen und grundlegenden Prinzipien übergangsmetallorganischer Reaktionen wünschenswert gewesen.

Anlaß zu Kritik bieten nicht nur die relativ vielen fehlerhaften Formelbilder (allein auf S. 210 finden sich in vier von zwölf Formeln insgesamt sechs Fehler) wie die zu Fünfringen verengten C-Ringe zweier Steroide (S. 233), das scheinbar epimerisierte 17- β -Estradiol (S. 202), ein versehentlich partiell hydriertes Aren (S. 212) oder ein Produkt mit gewandelter Methoxygruppe (S. 331). Auch die Kennzeichnung nicht isolierbarer Zwischenstufen (durch eckige Klammern) erfolgt nicht konsequent, was ebenso störend wirkt wie die Tatsache, daß die (relative) Stereochemie in vielen Formeln nicht oder nur unvollständig angegeben wird.

Apropos Stereochemie: Es ist schade, daß in diesem Buch (fast) keine Differenzierung zwischen absoluter und relativer Konfiguration vorgenommen wird. Schon die Zielverbin-