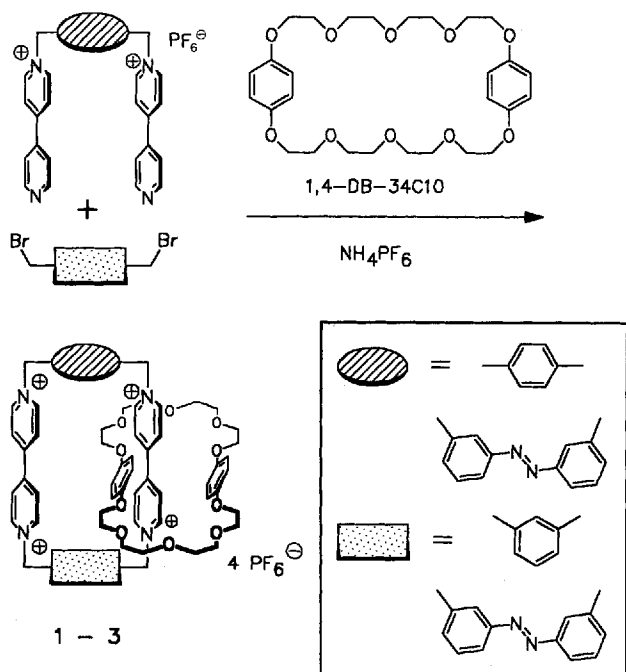


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Photoschaltbare Catenane**

Von Fritz Vögtle*, Walter Manfred Müller, Ute Müller, Martin Bauer und Kari Rissanen

Catenane sind keine Laboratoriumskuriosität mehr, seit sie durch Ausnutzung von Templateffekten präparativ gut zugänglich wurden^[1–3]. Die von Stoddart et al. entwickelte Strategie^[4,5], bei der die Bildung eines Donor-Acceptor-Komplexes zur Vororientierung der an der Ringbildung beteiligten Bausteine ausgenutzt wird, wurde von uns zur Darstellung von Catenanen mit *unsymmetrischem* Paraquatring angewendet (Schema 1)^[6]. Damit ist der Einsatz fast beliebiger Bis(brommethyl)arene für die Knüpfung des zweiten Rings möglich. Weitere Variationsmöglichkeiten werden in



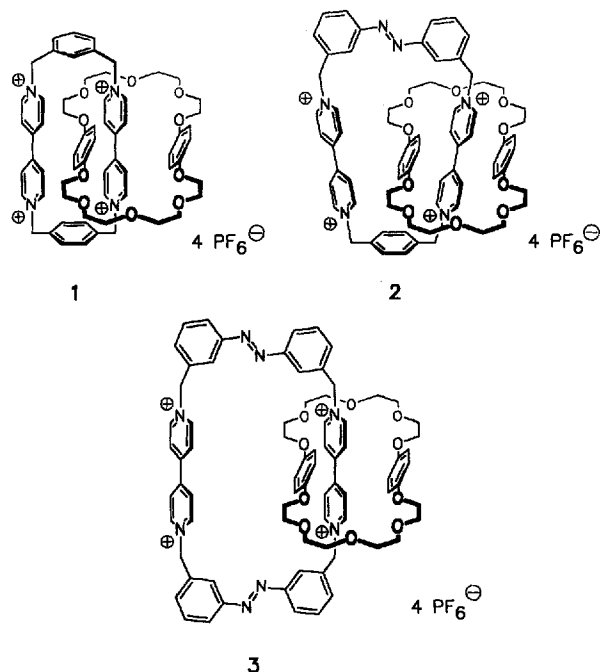
Schema 1. Synthese der Catenane 1–3 mit je zwei unterschiedlichen Spacerbausteinen (schematisch).

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, W. M. Müller, U. Müller, Dr. M. Bauer
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5662

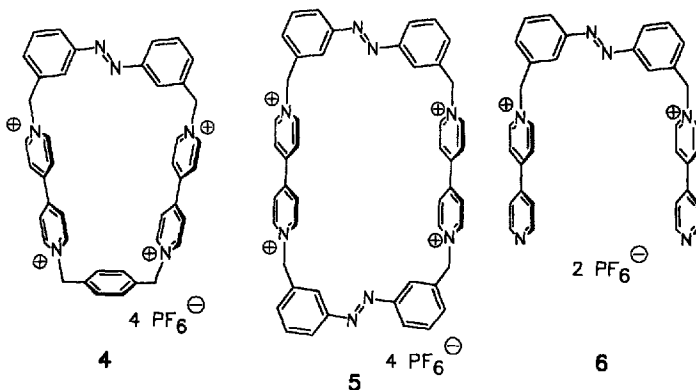
Doz. Dr. K. Rissanen
Department of Chemistry
University of Jyväskylä
PL 35, SF-40351 Jyväskylä (Finnland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, Projekt 0329120 A, gefördert.

der nachfolgenden Zuschrift von Stoddart et al. beschrieben^[7]. Dies führt im einfachsten Fall zweier Dibromide mit unterschiedlichem Substitutionsmuster zum eng verklammerten Catenan 1 mit *meta*-Phenylenebaustein. Interessanter wird es jedoch, wenn photo- oder elektrochemisch aktive Bausteine^[8] zum Schließen der Lücke eingesetzt werden.

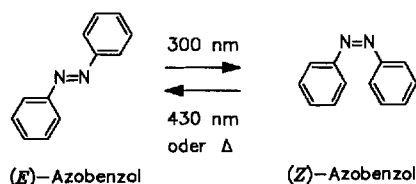


Wir berichten hier über die Catenane 2 und 3, bei denen in einem der beiden Großringe eine photoaktive Schaltfunktion integriert ist. Die Azobenzoleinheit in 2 und 3 sowie in den zum Vergleich hergestellten neuen Azoverbindungen 4–6 kann durch Belichten bei 310 nm von der bei der Synthese anfallenden (*E*)- in die (*Z*)-Konfiguration und durch Bestrahlen mit blauem Licht (440 nm) zurück in die (*E*)-Form übergeführt werden. Während photochemisch jeweils zwei



schen zwei photostationären Gleichgewichten mit unterschiedlicher (*E*)/(*Z*)-Besetzung geschaltet wird, kann der Ausgangszustand, das reine (*E*)-Isomer, thermisch durch längeres Erhitzen einer Lösung erhalten werden (thermische Reoisomerisierung)^[9] (Schema 2). So erhält man aus dem Catenan 2 ein Gemisch der (*E*)- und (*Z*)-, aus 3 eines der (*E*), (*E*)-

(*E*, *Z*)- und (*Z*, *Z*)-Isomere. Verfolgt werden kann dieser Schaltvorgang durch ^1H -NMR-Spektroskopie. Bemerkenswerterweise sind in **2** nicht nur die Protonensignale des Azobenzolbausteins selbst vom Konfigurationswechsel an der $\text{N}=\text{N}$ -Bindung betroffen; sowohl die Signale der Bipyridineinheiten desselben Großrings und die des vierzehn Bindungen entfernten Paraphenylrings als auch die Signale des zweiten Catenanrings, d. h. des des Hydrochinonteils und teilweise der Ethanogruppen, werden beeinflusst.



Schema 2. (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung am Beispiel von Azobenzol.

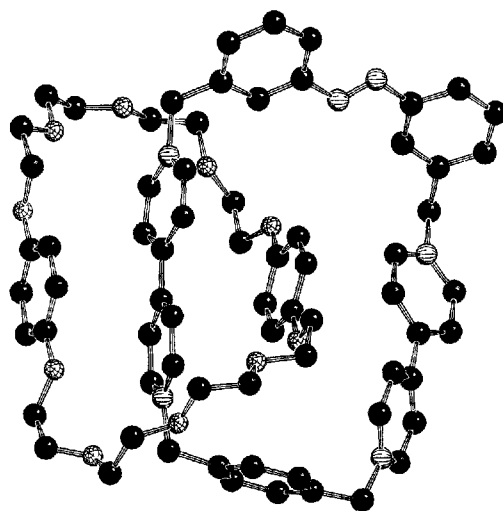


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall.

Die Geschwindigkeit der thermischen (*Z*) → (*E*)-Reisomerisierung der Azobenzoleinheit hängt sowohl von der Größe des sie enthaltenden Makrocyclus ab als auch davon, ob dessen Hohlraum besetzt ist, wie dies in Catenanen zwangsläufig der Fall ist. So beträgt die Halbwertszeit von (*Z*)-**2** in Acetonitril bei Raumtemperatur ca. 20.5 h, während die Reisomerisierung zu (*E*, *E*)-**3** aus dem doppelt und dem einfach (*Z*)-konfigurierten Isomer mit einer Halbwertszeit von 12 d erfolgt. Die gastfreien „Quatringe“ **4** und **5** reisomerisieren langsamer als die entsprechenden Catenane (Tabelle 1). Der Kronenether drückt offenbar die ihn vor

Tabelle 1. Reisomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten k und Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ der Catenane **2** und **3** sowie (zum Vergleich) der entsprechenden leeren Makrocyclen **4** und **5** und der offenkettigen Vorstufe **6** in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ bei 20 °C.

Verbindung	2	3 [a]	4	5 [b]	6
k [s^{-1}]	9.4×10^{-6}	—	9.7×10^{-7}	5.6×10^{-7}	4.8×10^{-7}
$\tau_{1/2}$	20.5 h	12 d	8.3 d	14 d	17 d

[a] Dieser Wert für $\tau_{1/2}$ bezieht sich auf die Rückbildung von (*E*, *E*)-**3** aus dem (*Z*)-Isomerengemisch aus dem photostationären Gleichgewicht. Wegen Signalüberschneidungen kann die Isomerisierungsgeschwindigkeit des (*Z*, *Z*)-Isomers nicht exakt bestimmt werden. [b] Diese Werte beziehen sich auf die Reisomerisierung von (*Z*, *Z*)-**5**, für die Reaktion beider (*Z*)-Isomere zu (*E*, *E*)-**5** aus dem photostationären Gleichgewicht beträgt die Halbwertszeit ca. 24 d.

allem in der (*Z*)-Konfiguration einengenden Bipyridineinheiten wieder auseinander und unterstützt so mechanisch den Isomerisierungsvorgang. Deutlich zeigt dies der Vergleich von Catenan **2** und Makrocyclus **4**, da in diesem der Hohlraum eng ist und folglich im Catenan **2** die mechanischen Kräfte besonders stark sind. Das offenkettige Edukt **6**, in dem die (*Z*)-Form nicht durch die Verbrückung begünstigt werden kann, reisomerisiert weit langsamer als die Catenane und der enge Makrocyclus **4**.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** (Abb. 1)^[10,11] legen nahe, daß der Kronenteil der Catenane nicht frei um den Bipyridinteil drehbar ist. In **2** liegt die eingeschlossene Hydrochinoneinheit nicht im Zentrum des Paraquatrings: Der kürzeste Abstand zur inneren Bipyridineinheit beträgt 3.41 Å, zur äußeren dagegen 3.56 Å. Der größere Azobenzol-Spacer ermöglicht eine stärkere Verdrillung des äußeren Bipyridinbausteins (um 30.8°); beim inneren beträgt der Torsionswinkel nur 12.1°.

Sowohl im ^{13}C - als auch im ^1H -NMR-Spektrum findet man für den inneren und den äußeren Teil des Polyetherrings von **1** unterschiedliche Signale. Bei **2** ist eine Verbreiterung der Protonensignale schon bei Raumtemperatur zu beobachten, während für das ^{13}C -NMR-Spektrum der Austausch bereits zu rasch erfolgt, als daß Verbreiterungen sichtbar würden. Bei **3** ist der Bis(bipyridin)-Ring durch die beiden Azogruppen schließlich so aufgeweitet, daß auch im ^1H -NMR-Spektrum nur noch ein einziges gemittelttes Signal für die aromatischen Protonen des Kronenethers erscheint.

Betrachtet man die Catenane aus der Sicht der Wirt/Gast-Chemie, so findet man zum einen in ihnen ideale Modellverbindungen, in denen die Wechselwirkungen zwischen beiden Molekülkomponenten maximal sind. Die an ihnen beobachteten Eigenschaften – hier als Beispiel das (*Z*) → (*E*)-Isomerisierungsverhalten – könnten zumindest als relatives Maß für die Stabilität eines Komplexes herangezogen werden. Zum anderen bieten die entsprechenden leeren Monocyclen **4** und **5** die Möglichkeit, neutrale elektronenreiche Arenmoleküle mit von außen durch Licht manipulierbarer Stärke zu binden^[12]. Eine Alternative zum Einbau potentieller Photoschalter wird in nachstehender Zuschrift^[7] vorgestellt.

Experimentelles

Darstellung des Catenans **3** und des Makrocyclus **5**: 0.81 g (1.0 mmol) **6** und 1.07 g (2.0 mmol) des Kronenethers 1,4-DB-34C10 werden in 40 mL wasserfreiem Acetonitril gelöst, mit einer Lösung von 0.37 g (1.0 mmol) 3,3'-Bis-(brommethyl)azobenzol in 40 mL Acetonitril versetzt und eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Filtrat und Niederschlag werden getrennt voneinander an Kieselgel mit Methanol/5proz. wäßriger NH_4Cl -Lösung/Nitromethan (7:2:1) durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC) gereinigt. Nach Anionenaustausch mit NH_4PF_6 erhält man aus dem Filtrat **3** in 12% Ausbeute ($R_f = 0.19$), aus dem Niederschlag **5** in 4.1% Ausbeute ($R_f = 0.10$). **6**: 3.68 g (10.0 mmol) 3,3'-Bis(brommethyl)azobenzol und 6.25 g (40.0 mmol) wasserfreies 4,4'-Bipyridin werden in 150 mL Acetonitril 12 h unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wird an Kieselgel mit Methanol/5proz. wäßriger NH_4Cl -Lösung (7:2) durch MPLC gereinigt ($R_f = 0.34$). Doppelte Umsetzung mit NH_4PF_6 -Lösung führt in 53% Ausbeute zum Hexafluorophosphat **6**.

Eingegangen am 20. März 1993 [Z 5940]

- [1] Übersichten: G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, 1971; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 795–810.
- [2] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458.
- [3] C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5303–5311; F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1619.

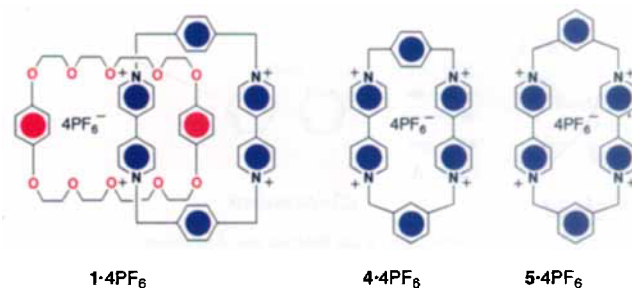
- [4] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396–1400; P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams *ibid.* **1991**, *103*, 1055–1058 bzw. **1991**, *30*, 1039.
- [5] 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, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218.
- [6] Vgl. auch F. Vögtle, H. Förster, *Chem. Ztg.* **1973**, *97*, 386–387; F. Vögtle, D. Brombach, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1682–1693; W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1665–1677; M. Bühner, W. Geuder, W.-K. Gries, S. Hünig, M. Koch, T. Poll, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1611–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1553.
- [7] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. S. Tolley, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1358–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 9.
- [8] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, The Royal Society of Chemistry, London, **1991**, Kap. 5.5.
- [9] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1992**, Kap. 7; H.-W. Losensky, H. Spelthann, A. Ehlen, F. Vögtle, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1225–1226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1190; M. Bauer, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1675–1686; H.-B. Meikelburger, K. Rissanen, F. Vögtle, *ibid.* **1993**, *126*, 1161–1169.
- [10] Kristalle von **1** und **2** wurden durch Dampfdiffusion von Diisopropylether in eine Lösung des Catenans in Acetonitril erhalten. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Die vorläufige Verfeinerung (*R*-Wert 0.15) der Röntgenstrukturanalyse des Monoklins in der Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15) kristallisierenden **1** beweist die Catenanstruktur und zeigt eine erhebliche Fehlordnung des Lösungsmittels Acetonitril. Kristalldaten: *a* = 4980.9(8), *b* = 1401.5(2), *c* = 2904.4(3) pm, β = 119.74(1)°, *V* = 17604(5) × 10⁶ pm³, *Z* = 8.
- [12] Zur Idee, umgekehrt, das „Gastmolekül“ (elektrochemisch) in einem Rotaxan zu schalten, vgl. P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 923–926 und vorausgehende Mitteilungen.

Durch Selbstassoziation zu isomeren [2]-Catenanen **

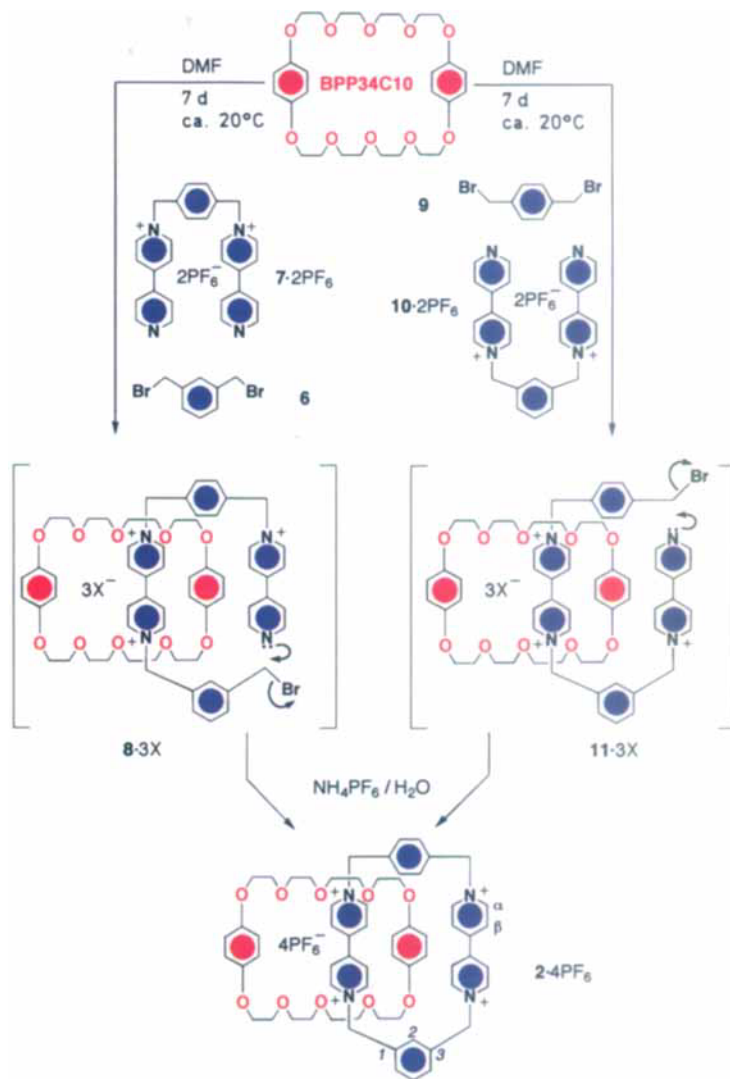
Von David B. Amabilino, Peter R. Ashton, Malcolm S. Tolley, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

1989 berichteten wir über die effiziente, templatgesteuerte^[1] Selbstassoziation^[2] des tetrakationischen Cyclophans Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)^[3] mit Bis(*p*-phenyl)[34]Krone-10 (BPP34C10) zum [2]-Catenan **1**·4PF₆ in 70 % Ausbeute^[4]. Die nichtkovalenten Wechselwirkungen, d. h. die π - π -Stapelung und die C–H···O-Wasserstoffbrücken, die den effizienten Ringschluss des tetrakationischen Cyclophans um den neutralen Polyether-Makrocyclus enorm erleichtern^[5], findet man in der Struktur von **1**·4PF₆ sowohl in Lösung als auch im Festkörper wieder. Als nächstes wollten wir die Selbstassoziation zu Isomeren von **1** untersuchen, um geordnete supramolekulare Strukturen im Nanometermaßstab kontrolliert aufbauen zu können^[6]. Dafür mussten wir jedoch zuerst

verstehen, wie sich Konstitutionsänderungen auf die Effizienz der Selbstassoziation auswirken. Hier berichten wir über die Synthese von **2**·4PF₆ und **3**·4PF₆ – zwei bezüglich der Cyclophaneinheiten Konstitutionsisomeren von **1**·4PF₆ – und vergleichen die Effizienz der Selbstassoziationsprozesse, die zu den isomeren [2]-Catenanen führen, mit den Bindungseigenschaften der freien tetrakationischen Makrocyclen **4**·4PF₆ und **5**·4PF₆^[7]. Darüber hinaus werden die Struktu-



ren von **2**·4PF₆ und **3**·4PF₆ im Kristall vorgestellt und das dynamische Verhalten dieser Verbindungen in Lösung anhand der ¹H-NMR-Spektren diskutiert.



Schema 1. Synthese des [2]-Catenans **2**·4PF₆ durch Selbstassoziation auf zwei Wegen.

[*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. S. Tolley
School of Chemistry, The University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT
Telefax: Int. + 21/414-3531
Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
GB-London SW7 2AY

[**] Diese Arbeit wurde vom Science und Engineering Research Council in Großbritannien gefördert und erstmals im Januar 1993 beim XIIth Royal Society of Chemistry UK Macrocyclic Group Meeting an der University of Oxford vorgestellt.