

FAB-MS:  $m/z$ : 1737 [ $M + Na$ ]<sup>+</sup>, 1592 [ $M + Na - PF_6$ ]<sup>+</sup>, 1569 [ $M - PF_6$ ]<sup>+</sup>, 1424 [ $M - 2PF_6$ ]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.82–8.76 (8 H, d,  $J$  = 8 Hz), 7.90–7.68 (5 H, m), 7.63 (8 H, s), 7.63–7.58 (8 H, d,  $J$  = 8 Hz), 6.75–6.40 (4 H, m), 5.74 (8 H, s), 5.20 (2 H, s), 4.32–4.28 (2 H, m), 4.15–1.11 (2 H, m), 3.95–3.91 (2 H, m), 3.82–3.88 (2 H, m), 3.7–3.30 (25 H, m).

**7-8-4PF<sub>6</sub>:** Beim Mischen äquimolarer Lösungen ( $6.69 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$ ) von **7** und **8-4PF<sub>6</sub>** in MeCN bildet sich das [2]Pseudorotaxan **7-8-4PF<sub>6</sub>**; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.82–8.76 (8 H, d,  $J$  = 8 Hz), 7.90–7.68 (5 H, m), 7.63 (8 H, s), 7.63–7.58 (8 H, d,  $J$  = 8 Hz), 5.74 (8 H, s), 5.20 (2 H, s), 4.32–4.28 (2 H, m), 4.15–1.11 (2 H, m), 3.95–3.91 (2 H, m), 3.82–3.88 (2 H, m).

Eingegangen am 24. Oktober 1995 [Z 8493]

**Stichworte:** Allosterischer Effekt · Kationenerkennung · Molekulare Schalter · Pseudorotaxane · Supramolekulare Chemie

- J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312; G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37.
- C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021; J.-M. Lehn, *ibid.* **1988**, *100*, 91 bzw. **1988**, *27*, 89; D. J. Cram, *ibid.* **1988**, *100*, 1041 bzw. **1988**, *27*, 1009; J.-M. Lehn, *Science* **1993**, *260*, 1762; G. W. Gokel in *Crown Ethers and Cryptands* (Monographs in Supramolecular Chemistry, Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153; D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, im Druck.
- M. Aizawa in *Analytical Chemistry Series, Chemical Sensors* (Hrsg.: T. Seiyama, K. Fukui, J. Shiozawa, S. Suzuki), Elsevier, Fukuoka, **1983**, S. 683; R. B. Beswick, C. W. Pitt, *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124*, 146; J. Whittall in *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 467.
- Für Beispiele molekulärer Verbindungen siehe: *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter), Marcel Dekker, New York, **1982**; S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1439; N. P. M. Huck, B. L. Feringa, *ibid.* **1995**, 1095.
- Für schaltbare Catenene und Rotaxane siehe: P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 914; P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Blower, M. Ciano, M. T. Gandolfi, C. H. McLean, D. Philp, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 68; R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133; A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1473; R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 375; P. R. Ashton, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *ibid.* **1995**, *107*, 607 bzw. **1995**, *34*, 571; Beispiele für molekulare Schalter siehe: S. Shinkai in *Studies in Organic Chemistry, Vol. 45: Crown Ethers and Analogous Compounds* (Hrsg.: M. Hiraoka), Elsevier, Amsterdam, **1992**; P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409; S. Nespurek, *Int. J. Electron.* **1992**, *73*, 1059; T. Saika, M. Irie, T. Shimidu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2123; P. D. Beer, J. P. Danks, D. Hasek, J. F. McAlister, *ibid.* **1993**, *1735*; M. Shimomura, S. Aiba, S. Oguma, M. Oguchi, M. Matsute, H. Shimada, R. Kagitara, H. Emori, K. Yishiwara, K. Okuyana, T. Miyashita, A. Watanabe, M. Matsuda, *Supramol. Sci.* **1994**, *1*, 33.
- V. Balzani, L. De Cola, *Supramolecular Chemistry*, Kluwer, Amsterdam, **1992**; F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1991**.
- P. R. Ashton, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- Cation Binding by Macrocycles (Hrsg.: Y. Inoue, G. W. Gokel), Marcel Dekker, New York, **1990**.
- D. B. Amabilino, P.-L. Anelli, P. R. Ashton, G. R. Brown, E. Córdova, L. A. Gómez, W. Hayes, A. E. Kaifer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11142.
- 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.
- Die Assoziationskonstanten  $K_a$  der [2]Pseudorotaxane wurden durch UV-Titration in MeCN bei 25 °C bestimmt (K. A. Connors, *Binding Constants*, Wiley, New York, **1987**). Die Aufbereitung der Daten mit Hilfe des nicht-linearen Kurvenkorrekturprogrammes UltraFit 2.11 lieferte die  $K_a$ -Werte.
- Für Literaturhinweise zur Auffädelungsmethode siehe: P. R. Ashton, M. Bélohradsky, D. Philp, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1269; P. R. Ashton, M. Bélohradsky, J. F. Stoddart, *ibid.* **1993**, 1274; D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. Bélohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *ibid.* **1995**, *745*, 751.
- H.-J. Schneider, F. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 490; A. M. Costero, S. Rodriguez, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6265; J. C. Rodriguez-Ubis, O. Juanes, E. Brunet, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1295.

## Einfache molekulare Maschinen: chemisch gesteuertes Ausfädeln und Rück einfädeln eines [2]Pseudorotaxans\*\*

Roberto Ballardini, Vincenzo Balzani, Alberto Credi, Maria Teresa Gandolfi, Steven J. Langford, Stephan Menzer, Luca Prodi, J. Fraser Stoddart\*, Margherita Venturi und David J. Williams

Die Verkleinerung eines „Gerätes“ (engl. device) auf molekulare Dimensionen<sup>[1–5]</sup> ist nicht nur von akademischem Interesse, sondern auch für die Entwicklung einer Nanotechnologie von Bedeutung. Fortschritte bei der Konstruktion molekulärer Maschinen sind wichtig für ein biomimetisches Engineering, für die Computertechnologie<sup>[7–9]</sup> und für zahlreiche Sensortechnologien<sup>[10, 11]</sup>. Dabei sind molekulare Geräte, bei denen die relativen Positionen ihrer Komponenten durch externe Stimulation verändert werden können, von besonderem Interesse. Wir nennen sie mechanische molekulare Maschinen<sup>[12–16]</sup>. Hier beschreiben wir die Selbstorganisation eines neuen [2]Pseudorotaxans und die Wirkungsweise einer sehr einfachen molekularen Maschine, die mit einem chemisch induzierten, cyclischen Ausfädelungs- und Rück einfädelungsprozeß arbeitet. Pseudorotaxane sind Übermoleküle, die aus wenigstens einem Makrocyclus bestehen, in den eine acyclische Komponente eingefädelt ist<sup>[17]</sup>. Wir konzentrieren uns hier auf das [2]Pseudorotaxan **1<sup>2+</sup>**, das durch Selbstorganisation des 2,7-Dibenzyl-2,7-diazoniapyrén-Dikations **2<sup>2+</sup>** mit dem Kronenether **3** (Prozeß I in Abb. 1) erhalten wurde.

Gibt man **2-2PF<sub>6</sub>** zu einer Lösung von **3** in MeCN, so fädelt sich das Elektronenacceptor-Dikation **2<sup>2+</sup>** spontan durch das Zentrum des Makrocyclus **3**, welcher zwei 1,5-Dioxynaphthalingruppen als Elektronendonoren enthält. Das [2]Pseudorotaxan **1-2PF<sub>6</sub>** wurde durch Massenspektrometrie<sup>[18]</sup>, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[19]</sup> charakterisiert. Sein Massenspektrum zeigt deutlich die Abspaltung von einem und zwei PF<sub>6</sub><sup>–</sup>-Gegenionen, was zu den [M – PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>- und [M – 2PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>-Peaks bei  $m/z$  1167 bzw. 1022 führt. Ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Abb. 2) des freien Salzes **2-2PF<sub>6</sub>** und des Kronenethers **3** mit dem Spektrum des [2]Pseudorotaxans **1-2PF<sub>6</sub>** zeigt signifikante Änderungen der chemischen Verschiebung aller Protonen ( $\Delta\delta$ -Werte bis ca. 0.70). Nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3) kristallisiert **1<sup>2+</sup>** (als PF<sub>6</sub><sup>–</sup>-Salz) mit zwei kristallographisch unabhängigen, C<sub>2</sub>-symmetrischen Molekülen in der asymmetrischen Elementarzelle. In beiden Komplexen liegt die  $\pi$ -elektronenarme Diazoniapyrreneinheit

[\*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. S. J. Langford

School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)  
Telefax: Int. +121/414-3531

Dr. R. Ballardini, Prof. V. Balzani, A. Credi, Dr. M. T. Gandolfi, Dr. L. Prodi, Dr. M. Venturi

Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ dell’Università  
und

Istituto FRAE-CNR  
I-40126 Bologna (Italien)

Dr. S. Menzer, Dr. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory, Department of Chemistry  
Imperial College  
South Kensington, GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) sowie vom Consiglio Nazionale delle Ricerche, Progetto Strategico Tecnologie Chimiche Innovative, und vom Ministero dell’Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (Italien) unterstützt. Wir danken dem Ramsay Memorial Trust für ein Postdoktoranden-Stipendium für S. J. L. und der Ciba-Geigy (Divisione Additivi) für ein Stipendium für A. C. Wir danken P. R. Ashton, Dr. N. Spencer und M. S. Tolley für die Aufnahme der Massenspektren und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Addukte.

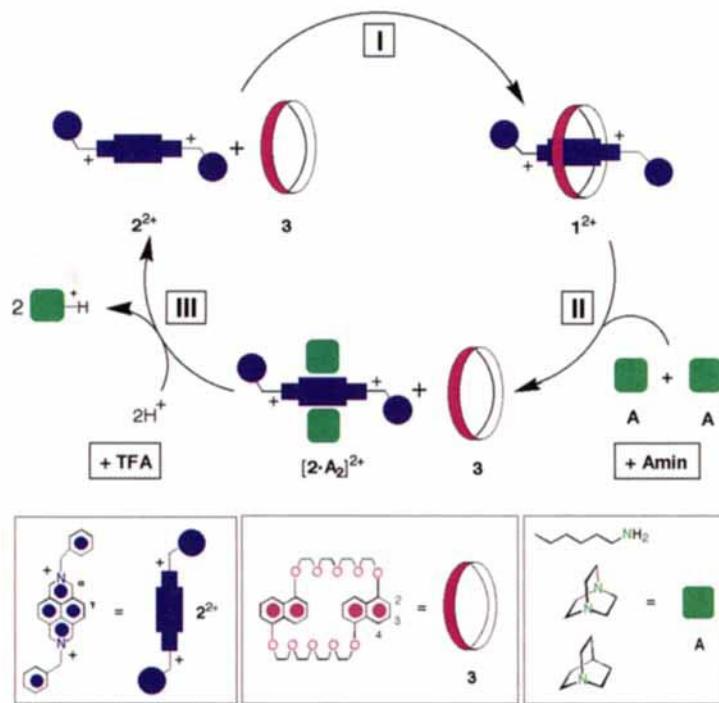


Abb. 1. Oben: Cyclus des chemisch gesteuerten Ausfädelns und Rück einfädelns des [2]Pseudorotaxans  $1^{2+}$  in MeCN. Unten: Schematische Darstellungen des 2,7-Diazo-niapyren-Dikations  $2^{2+}$ , des Kronenethers 1,5-Dinaphtho-[38]kronen-10 3 und der Amine A Hexylamin, Diazabicyclooctan (DABCO) und 1-Azabicyclo[2.2.2]octan. Die Positionsangaben der Protonen von  $2^{2+}$  (griechische Buchstaben) und 3 (Zahlen) werden für die  $^1\text{H}$ -NMR-Zuordnungen in Abbildung 2 benötigt.

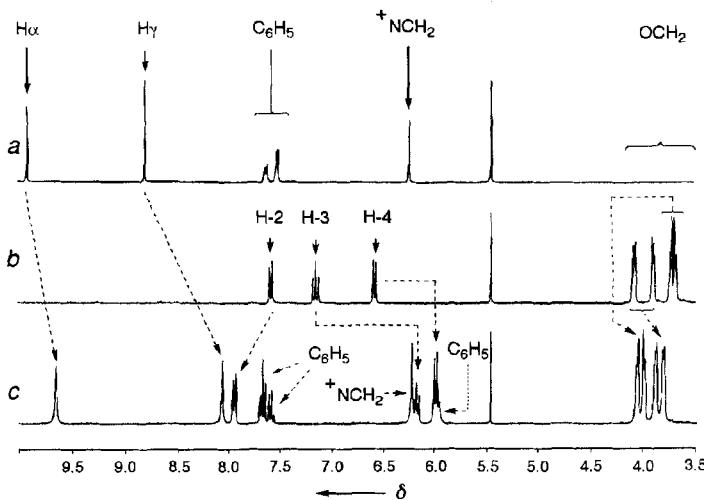


Abb. 2. 300 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von CD<sub>3</sub>CN-Lösungen, die a) 3.8 mM 2-2PF<sub>6</sub>, b) 5.2 mM 3 und c) 3.8 mM 2-2PF<sub>6</sub> + 3.8 mM 3 enthalten.

$2^{2+}$  symmetrisch, sandwichartig zwischen den  $\pi$ -elektronenreichen 1,5-Dioxynaphthalinringen von 3 (mittlerer Abstand der Ringebenen: 3.48 Å). Der 1:1-Komplex wird weiterhin durch Paare von C-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen jeweils einem der beiden benzylischen Methylenprotonen von  $2^{2+}$  und den zentralen Sauerstoffatomen der Polyetherkette in 3 stabilisiert (die mittleren C $\cdots$ O- und H $\cdots$ O-Abstände und C-H $\cdots$ O-Winkel betragen 3.33 und 2.35 Å bzw. 176°). Diese Wasserstoffbrückenbindungen gleichen denen des 1:1-Komplexes aus Bis-*para*-phenylen-[34]kronen-10 (BPP34C10) und dem 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-Dikation<sup>[20, 21]</sup>.

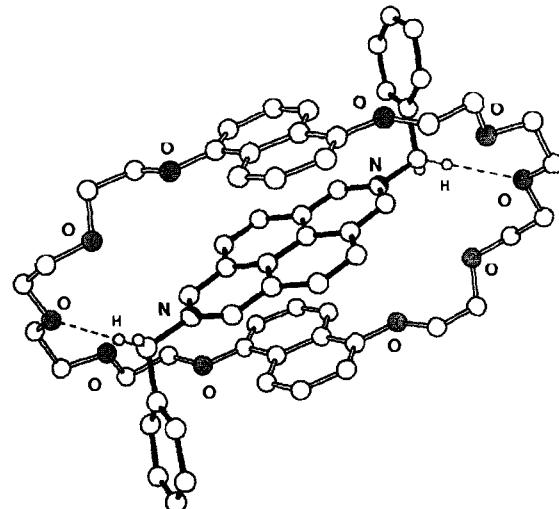


Abb. 3. Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von  $1^{2+}$  im Kristall, die die Wasserstoffbrückenbindungen und die Zentrosymmetrie des Komplexes zeigt.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen die Absorptions- und Emissionsspektren der Einzelkomponenten  $2^{2+}$  und 3. Nach Bildung des [2]Pseudorotaxans  $1^{2+}$  führt die  $\pi$ -Elektronendonator- $\pi$ -Elektronenacceptor-Wechselwirkung zu einer merklichen Veränderung beider Spektren. Insbesondere führt die Anwesenheit eines niedrigerenergetischen angeregten CT-Zustandes<sup>[21]</sup> zu a) dem Erscheinen einer schwachen und breiten CT-Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; Linie b in Abb. 4)

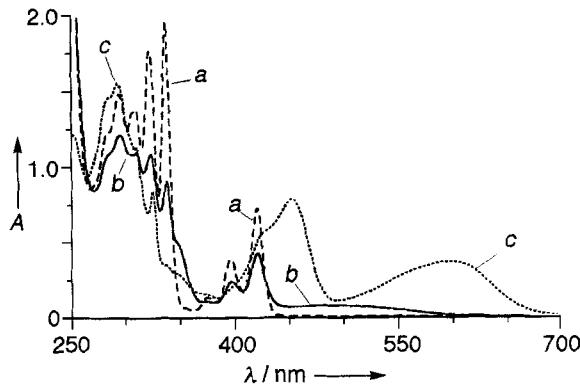


Abb. 4. Absorptionsspektren der  $6 \times 10^{-5} \text{ M}$  MeCN-Lösungen von 2-2PF<sub>6</sub> und 3: a) Summe der Einzelkomponenten, b) deren Mischung; c) Spektrum nach Zugabe von Hexylamin (20 m Überschuss). Die nachfolgende Zugabe einer äquimolaren Menge von TFA liefert Spektrum b) zurück. A = Absorption.

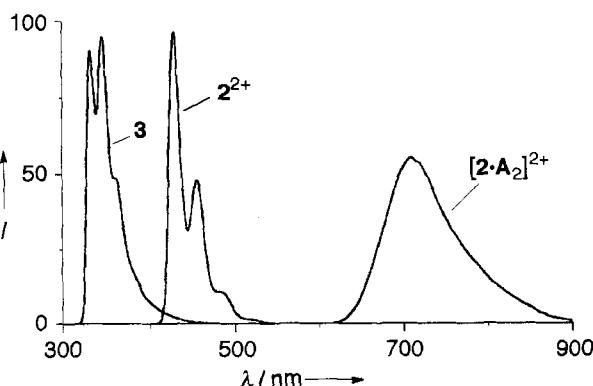


Abb. 5. Emissionsspektren der MeCN-Lösungen von  $2^{2+}$ , 3 und  $[2 \cdot \text{A}_2]^{2+}$ . Die Lumineszenzquantenausbeuten und Lebensdauern betragen:  $2^{2+}$ : 0.28 bzw. 4.3 ns; 3: 0.26 bzw. 8.5 ns;  $[2 \cdot \text{A}_2]^{2+}$ : 0.027 bzw. 6 ns.

im sichtbaren Bereich und b) dem Verschwinden der Lumineszenz der beiden Komponenten. Aus diesen Veränderungen wurde für die Bildung des [2]Pseudorotaxans **1**- $2\text{PF}_6$  in MeCN eine Assoziationskonstante  $K_a$  von etwa  $3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  ermittelt.

Wir haben darüber hinaus gefunden, daß das 2,7-Dibenzyl-diazoniapyren-Dikation **2** $^{2+}$  mit aliphatischen Aminen **A** (siehe Abb. 1) ein Addukt bildet. Wahrscheinlich ist dies das Ergebnis einer CT-Wechselwirkung zwischen dem Elektronenacceptor **2** $^{2+}$ <sup>[22]</sup> und dem Elektronendonator Amin und einer möglichen Wasserstoffbrückenbindung zu den aciden Protonen in den  $\alpha$ -Positionen von **2** $^{2+}$ . Wir haben eine Vielzahl von Aminen, darunter 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), Tributylamin, Triethanolamin, 1-Azabicyclo[2.2.2]octan, 1,6-Diaminohexan und Hexylamin, eingesetzt, wobei letzteres für die weiteren Experimente gewählt wurde, da dessen Addukt eine hinreichende Stabilität in MeCN aufweist.

Die Bildung des Adduktes zwischen Hexylamin und **2** $^{2+}$  führt zum Auftreten einer breiten CT-Absorptionsbande ( $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 7000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; Linie c in Abb. 4) und einer starken und breiten Emissionsbande (Abb. 5). Die Titration einer MeCN-Lösung von **2**- $2\text{PF}_6$  mit Hexylamin liefert einen Job-Plot<sup>[23]</sup>, der die Bildung eines 2:1-Adduktes mit einer Assoziationskonstante  $K_a$  von ca.  $10^8 \text{ M}^{-2}$  zeigt. Bei Verwendung von DABCO als Amin zeigt der Job-Plot die Bildung eines 1:1-Adduktes.

Die Stabilität der Komplexe vom Typ  $[\text{2-A}_2]^{2+}$  kann durch ein Experiment bestimmt werden (Abb. 6), bei dem höhere Konzentrationen des Amins und des Diazoniapyren-Dikations

**2** $^{2+}$  eingesetzt werden. Bei Zugabe von Hexylamin **A** (4.4 Äquiv.) zu einer Lösung von **2** $^{2+}$  (5.1 mM) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  wird die Lösung augenblicklich dunkelgrün. Das resultierende  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist nicht nur beträchtlich komplizierter, was das Vorhandensein mehrerer Spezies in der Lösung andeutet, sondern zeigt auch einen bedeutenden Verlust der Intensität der Arensignale. Die Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA, 4.8 Äquiv.) führt zum Verschwinden der intensiv grünen Farbe und liefert die ursprüngliche, schwachgelbe Lösung zurück. Das Spektrum, das nach dieser Umwandlung erhalten wird, zeigt die Signale der Einzelkomponenten **2** $^{2+}$  und  $\text{HA}^+$  ohne merkliche Spuren einer Zersetzung. Die cyclische Natur dieser gesamten Umwandlung wurde durch fünfzigfache Wiederholung des Experimentes gezeigt, bei der kein merklicher Verlust der Signalintensität von **2** $^{2+}$  auftrat.

Wir verwendeten nun die chemische Affinität von aliphatischen Aminen **A** zu **2** $^{2+}$ , um **2** $^{2+}$  aus dem [2]Pseudorotaxan **1** $^{2+}$  auszädeln (Prozeß II in Abb. 1). Die Protonierung des Amins unterbricht die Wechselwirkung zwischen **A** und **2** $^{2+}$  (Prozeß III in Abb. 1), wodurch sich **2** $^{2+}$  wieder in **3** einfädeln kann; der Gesamtprozeß wird reversibel. Diese chemisch gesteuerten Ausfädelungs- und Einfädelungsprozesse können absorptions- und emissionsspektroskopisch verfolgt werden.

In einer MeCN-Lösung von **2**- $2\text{PF}_6$  und **3** (je  $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) bildet sich bei Raumtemperatur zu 80 % das [2]Pseudorotaxan **1** $^{2+}$  (Prozeß I in Abb. 1). Bei Zugabe von Hexylamin **A** treten große spektroskopische Veränderungen auf (Abb. 4 und 5). Insbesondere kann man a) eine CT-Absorptionsbande des Adduktes  $[\text{2-A}_2]^{2+}$ , b) die Emissionsbande von **3** und c) eine Emissionsbande des Adduktes  $[\text{2-A}_2]^{2+}$  beobachten. Eine detaillierte Analyse des Absorptionspektrums ergibt ferner eine Abnahme der Intensität der CT-Absorptionsbande von **1** $^{2+}$ . Diese Veränderungen weisen auf einen Ausfädelungsprozeß hin, der mit dem Auftreten des freien Kronenethers **3** und des Adduktes  $[\text{2-A}_2]^{2+}$  (Prozeß II in Abb. 1) verbunden ist. Nach Zugabe von etwa 20 Moläquivalenten **A** werden keine weiteren spektroskopischen Veränderungen mehr beobachtet. Aus der Lumineszenz des freien Kronenethers **3** ( $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$ , Abb. 5) kann man abschätzen, daß bei wenigstens 60 % der [2]Pseudorotaxanmoleküle **1** $^{2+}$  diese Ausfädelung auftritt. Die Zunahme der Absorption durch Bildung des Adduktes  $[\text{2-A}_2]^{2+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ nm}$ , Abb. 4) zeigt, daß wenigstens 80 % von **2** $^{2+}$  als Aminaddukt vorliegen. Die Differenz der Mengen an freiem Kronenether **3** und Addukt  $[\text{2-A}_2]^{2+}$  läßt vermuten, daß eine geringe Menge **1** $^{2+}$  ein Aminaddukt bildet, ohne daß es zu einer Ausfädelung kommt.

Die Ausfädelung kann nun durch die Zugabe von TFA zu der Lösung (Prozeß III in Abb. 1) quantitativ umgekehrt werden, wie a) das Verschwinden der Absorptions- und Emissionsbanden von  $[\text{2-A}_2]^{2+}$ , b) die Abnahme der Emissionsintensität von **3** und c) das Wiederauftreten der CT-Absorptionsbande von **1** $^{2+}$  zeigen. Die Tatsachen, daß **1** $^{2+}$ , **2** $^{2+}$ , **3** und  $[\text{2-A}_2]^{2+}$  charakteristische Absorptionsspektren aufweisen (Abb. 4) und **2** $^{2+}$ , **3** und  $[\text{2-A}_2]^{2+}$  stark emittierende Verbindungen sind (Abb. 5), ermöglichen es, die Ausfädelung und Rückeinrädelung auf mehreren unabhängigen Wegen zu verfolgen. Obwohl der Cyclus aus Einfädelung und Ausfädelung eine befriedigende chemische Reversibilität aufweist, sind An- und Ausschaltreaktion nicht vollständig, da unter den gewählten Bedingungen das [2]Pseudorotaxan nur zu 80 % im Gleichgewicht (Prozeß I in Abb. 1) vorliegt.

Wir haben gezeigt, daß Ausfädelung und Rückeinrädelung eines [2]Pseudorotaxans chemisch stimuliert werden können. Unser System ist damit auf supramolekularer Ebene ein Prototyp einer einfachen molekularen Maschine, bei der die Ände-

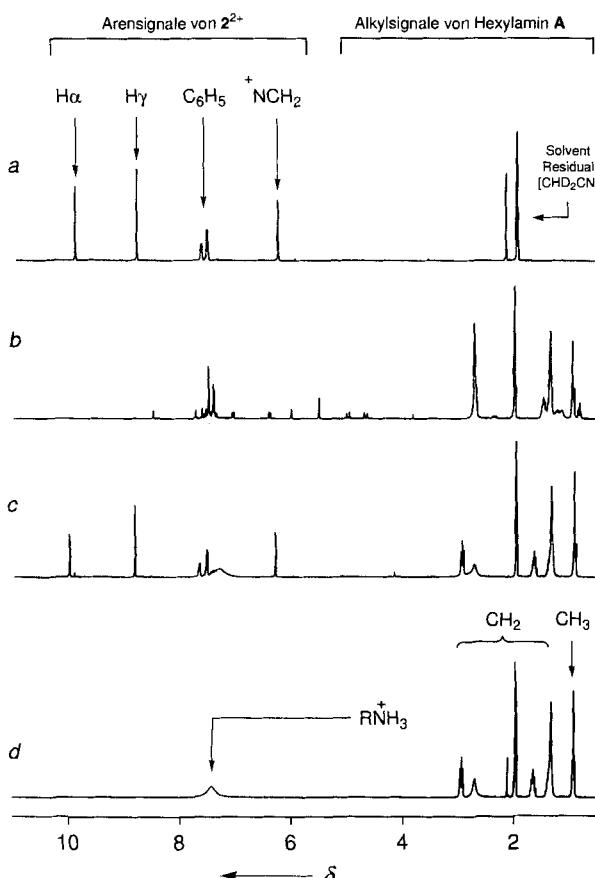


Abb. 6. 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von: a) 5.1 mM **2** ·  $2\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; b) nach Zugabe von 44 mL (4.4 Äquiv.) einer 0.52 M Lösung von Hexylamin **A** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  zur Lösung a; c) nach Zugabe von 64 mL (4.8 Äquiv.) einer 0.37 M Lösung von TFA in  $\text{CD}_3\text{CN}$  zur Lösung b; d) nach Zugabe von 64 mL (1.1 Äquiv.) einer 0.37 M Lösung von TFA zu 44 mL einer 0.52 M Lösung von Hexylamin **A** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

nung der relativen Positionen der Komponenten durch die Unterschiede in den Absorptions- und Lumineszenzspektren verfolgt werden kann.

### *Experimentelles*

**2-*PF*<sub>6</sub>**: Eine Lösung von 2,7-Diazapyran [24] (75 mg, 0.36 mmol) und Benzylbromid (2 mL) in Me<sub>2</sub>SO (10 mL) wurde bei 60 °C ca. 15 h gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in H<sub>2</sub>O/Me<sub>2</sub>CO (1:1, 20 mL) suspendiert; zu dieser Suspension wurde NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (1 g) gegeben und die Mischung 4 h gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert und getrocknet. **2-*PF*<sub>6</sub>** (232 mg, 95% Ausb.), gelbes Pulver; Schmp. 282 °C (Zers.); FAB-MS: *m/z*: 531 (*M* - PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>, 386 (*M* - 2PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 6.25 (4H, s), 7.51–7.55 (6H, m), 7.62–7.67 (4H, m), 8.81 (4H, s), 9.93 (4H, s); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 30.9, 67.7, 130.6, 130.7, 130.9, 131.3, 142.3; korrekte Elementaranalyse.

1-2PF<sub>6</sub>: Äquimolare Mengen (ca. 5 mm) von 2-2PF<sub>6</sub> und 3 [25] wurden in CD<sub>3</sub>CN gemischt. Die Lösung wurde augenblicklich rot. FAB-MS: *m/z*: 1167 ( $M - \text{PF}_6$ )<sup>+</sup>, 1022 ( $M - 2\text{PF}_6$ )<sup>+</sup>, 636 (1/5DN38C10)<sup>+</sup>, 531 (DBnDAP - PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 3.75 - 3.81 (8H, m), 3.82 - 3.88 (8H, m), 3.93 - 4.08 (16H, m), 5.90 - 6.00 (6H, m), 6.15 (4H, t, *J* = 8.0 Hz), 6.23 (4H, m), 7.50 - 7.70 (6H, m), 7.88 (4H, d, *J* = 8.0 Hz), 8.15 (4H, s), 9.71 (4H, s); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 67.4, 68.6, 70.6, 71.9, 71.9, 105.3, 112.8, 117.8, 124.5, 125.0, 125.2, 129.8, 130.6, 130.7, 131.3, 142.0, 153.4; hochauflöster MS: *m/z*: 1167.4315, ber. für C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>PF<sub>6</sub> ( $M - \text{PF}_6$ ): 1167.4359. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Eindiffusion von Pr<sub>2</sub>O in eine 1:1-Lösung von DBnDAP[PF<sub>6</sub>] und 1/5DN38C10 in MeCN erhalten werden. Verfahren und Geräte für die Aufnahme der Absorptions- und Lumineszenzspektren wurden bereits beschrieben [21].

Eingegangen am 24. Oktober 1995 [Z 8494]

**Stichworte:** Charge-Transfer-Komplexe · Molekulare Maschen · Pseudorotaxane · Supramolekulare Chemie

- [1] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687–5692; A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277–283.

[2] V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola in *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Reidel, Dordrecht, Niederlande, **1987**, S. 1–28.

[3] J.-M. Léhn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 90–112; *ibid.* **1990**, *102*, 1347–1362 bzw. **1990**, *29*, 1304–1319; *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.

[4] *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter, R. E. Siatkowsky, H. Woltjen), Elsevier, Amsterdam, **1988**.

[5] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, **1991**, Kap. 12.

[6] K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Wiley, New York, **1992**.

[7] A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, *364*, 42–44.

[8] P. Ball, L. Garwin, *Nature* **1992**, *355*, 761–766.

[9] D. Bradley, *Science* **1993**, *259*, 890–892.

[10] R. A. Bissell, A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 223–264.

[11] V. Balzani, F. Scandola in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: D. N. Reinhoudt), Pergamon Press, Oxford, **1996**, im Druck.

[12] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131–5133; R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137.

[13] R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1362–1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1301–1303; P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. Menzer, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11171–11197.

[14] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, J.-F. Marquis, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 177–180.

[15] M. Seiler, H. Dürr, I. Willner, E. Joselevich, A. Doron, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3399–3404; A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *ibid.* **1995**, *117*, 5275–5291; zit. Lit.; L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzler, *Nature* **1995**, *374*, 790–792.

[16] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399–9400.

[17] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, Nr. 11; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, Nr. 11; H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843–945.

[18] Flüssig-Sekundärionenmassenspektrometrie (LSIMS) wurde an einem VG-Zab-Spec-Massenspektrometer (Beschleunigungsspannung 8 kV; Auflösung 2000) durchgeführt. Die Proben von 1-2 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> wurden in kleinen Volumina m-

Nitrobenzylalkohol aufgelöst und auf eine rostfreie Stahlprobenspitze aufgebracht. Die Spektren wurden im Positiv-Ionen-Modus bei einer Abtastgeschwindigkeit von 10 s pro Decade aufgenommen.

- schwindigkeit von 10 s pro Decade aufgetragen.

[19] Röntgenstrukturanalyse von 1-2PF<sub>6</sub>: triklin,  $a = 13.799(3)$ ,  $b = 14.407(4)$ ,  $c = 16.336(5)$  Å,  $\alpha = 110.09(2)$ ,  $\beta = 90.33(2)$ ,  $\gamma = 91.12(2)$ °,  $V = 3049$  Å<sup>3</sup>,  $T = 293$  K, Raumgruppe =  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.430$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 15.03$  cm<sup>-1</sup>, 9056 unabhängige, beobachtete Reflexe, 4034 mit ( $|F_0| > 4\sigma|F_0|$ ,  $\theta \leq 60$ ) verfeinert zu  $R_1 = 0.1141$  und  $wR_2 = 0.2968$ . Die Daten wurden auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Cu $K\alpha$ -Strahlung nach der  $\omega$ -Scan-Technik gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden unter Verwendung des SHELXTL-Programmes (Version 5.03) (G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1995) gelöst. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-28“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

[20] P. R. Ashton, D. Philp, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1680–1683.

[21] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandomi, 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.

[22] A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1–12, zit. Lit.

[23] Z. D. Hill, P. MacCarthy, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 162–167, zit. Lit.

[24] S. Hünig, J. Grosse, E. F. Lier, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 339–358.

[25] 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**, 634–649; P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, J. P. Mathias, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6367–6370.

## **Effiziente regio- und enantioselektive Mannich-Reaktionen\*\***

Dieter Enders\*, David Ward, Johannes Adam und  
Gerhard Raabe

Die Mannich-Reaktion<sup>[1]</sup>, bei der ein Aminomethylrest in  $\alpha$ -Position zu einer Carbonylfunktion eingeführt wird, hat in der organischen Synthese vielfältige Anwendungen gefunden<sup>[2]</sup>. Die entstehenden Mannich-Basen sind von besonderem Interesse wegen ihrer biologischen Aktivitäten (z.B. analgetische, antineoplastische und antibiotische Wirkung)<sup>[2]</sup>, als difunktionelle Synthesebausteine<sup>[2]</sup> und als Vorläufer zur Herstellung von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen<sup>[3]</sup> und  $\gamma$ -Aminoalkoholen<sup>[4]</sup>. Die Anwendungsbreite dieser Reaktion wurde mit der Einführung vorgefertigter Iminiumsalze<sup>[5]</sup> und dem Einsatz von Silylenolethern<sup>[6]</sup>, Borenolaten<sup>[7]</sup> und Enaminen<sup>[8]</sup> so stark erweitert, daß regioselektive Aminomethylierungen mit guten Ausbeuten auch in aprotischen Medien durchführbar sind.

Während über stereoselektive Mannich-artige Reaktionen schon mehrfach berichtet wurde<sup>[19]</sup>, ist über enantioselektive Varianten zur Synthese von  $\beta$ -Aminoketonen im Gegensatz zu den oxaanalogen Aldolreaktionen<sup>[10]</sup> bisher nur wenig bekannt<sup>[11]</sup>. Ein praktikables Verfahren zur hoch enantioselektiven  $\alpha$ -Aminomethylierung von Ketonen steht unseres Wissens bisher noch nicht zur Verfügung.

[\*] Prof. Dr. D. Enders, Dr. D. Ward, Dipl.-Chem. J. Adam, Dr. G. Raabe  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen  
Telefax: Int. + 241/8888127

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 380 und Leibniz-Preis) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden. D. W. dankt dem Science and Engineering Research Council, Großbritannien, für ein Stipendium (1994/95).