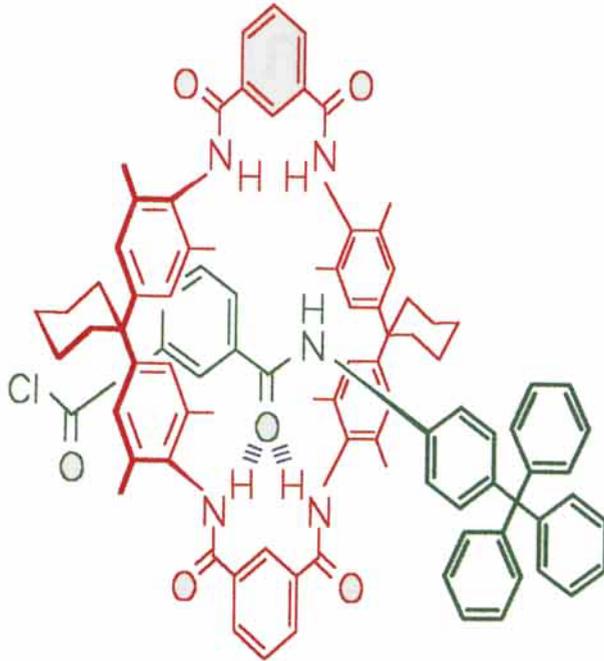
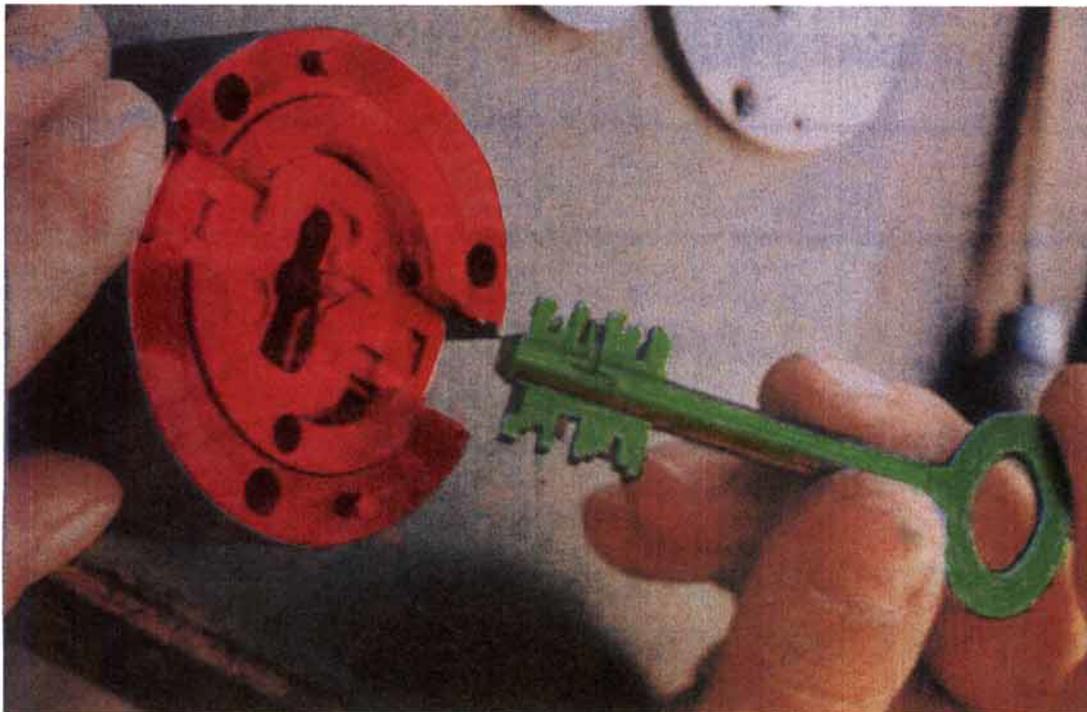


Wie fädelt man ein fadenförmiges Molekül durch das Nadelöhr eines **großen Ringes**?



Indem man die **Schlüssel/Schloß**-Wechselwirkung (molekulare Erkennung) des Fadens im **Reif** nutzt; in diesem Fall via Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amid-Gruppen (supramolekularer Schabloneneffekt).



# Eine neue Synthesestrategie für Moleküle mit mechanischen Bindungen: nichtionische Templatsynthese amidverknüpfter Catenane und Rotaxane

Ralf Jäger und Fritz Vögtle\*

Nachdem Sauvage et al. und Stoddart et al. in den achtziger Jahren Synthesen für Catenane und Rotaxane mit Phenanthrolin- bzw. Bipyridinium-Kronenether-Bausteinen entwickelt hatten, wurde vor wenigen Jahren eine neue Strategie zur Herstellung mechanischer Bindungen gefunden: die über ein neutrales Templat verlaufende Synthese amidverknüpfter Catenane und Rotaxane. Die Wirt-Gast-Bindung bei der Bildung der Schablone beruht nicht auf Kovalenz- oder Ionenwechselwirkungen, sondern auf schwachen supramolekularen Wechselwirkungen: Wasserstoffbrücken,  $\pi$ -Stapelung,  $\pi$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Wechselwirkungen und sterische Komplementarität. Die einfachen Synthesebausteine (Arendicarbonsäure-

dichloride und Diamine) können in bemerkenswert weiten Grenzen variiert werden, die Zahl der Synthesestufen ist gering, und die Ausbeuten erreichen diejenigen herkömmlicher Synthesen. In wenigen Jahren wurden auf diese Weise außer [2]Catenanen [2]-, [3]- und Bis[2]-rotaxane des Amidtyps hergestellt. Eingeführte Sulfonamidgruppen ermöglichten Alkylierungen an deren Stickstoffatomen, wodurch präparative chemische Umsetzungen mit Catenanen und Rotaxanen erschlossen wurden. So ließen sich Catenane und Rotaxane intra- und intermolekular verknüpfen, wobei auch eine Verbindung mit der Topologie einer Brezel entstand. Damit werden neue Einblicke in molekulare Erkennungsprozesse zwischen elektrisch

ungeladenen Wirt- und Gastsubstanzen, in Templatsynthesen, in Isomerietypen bei Catenanen und in die Regioselektivität der Bildung von Catenanisomeren möglich. Konkurrenzreaktionen beim Andocken von Gastmolekülen im Hohlraum von konkaven Rezeptormolekülen mit mehreren Bindungsstellen lassen sich studieren. Davon erhofft man sich für die Zukunft Fortschritte bei der Synthese von Molekülen mit mechanischen Bindungen in hohen Ausbeuten, beim supramolekularen Aufbau von Nanostrukturen sowie bei molekularen Schalthern.

**Stichworte:** Catenane · Makrocyclen · Mechanische Bindungen · Rotaxane · Templatsynthesen

## 1. Einleitung

Mechanisch verknüpfte Moleküle haben durch die unlängst entdeckten Netzwerke aus Tausenden von natürlichen DNA-Catenanen<sup>[1]</sup> (Abb. 1) noch an Bedeutung gewonnen. Auch Naturstoffproteine, die molekulare Knoten bilden, sind inzwischen bekannt.<sup>[2]</sup> Schließlich sind besonders Rotaxane interessante Studienobjekte im Zusammenhang mit Geißelmotoren von Bakterien, deren Geißelrotor mit einer Geschwindigkeit von 60 Drehungen in der Sekunde rotiert. Bei dem *E.-coli*-Bakterium befinden sich auf dem rotierenden Stab vier Ringe, die den rotaxanartigen Basalkörper bilden.<sup>[3]</sup>

Die ersten Substanzen mit mechanischen Bindungen<sup>[4]</sup> wurden bereits in den sechziger Jahren synthetisiert, galten jedoch lange als exotische Verbindungen, die nur in geringen Ausbeuten oder nur über viele Syntheseschritte mühsam zugänglich

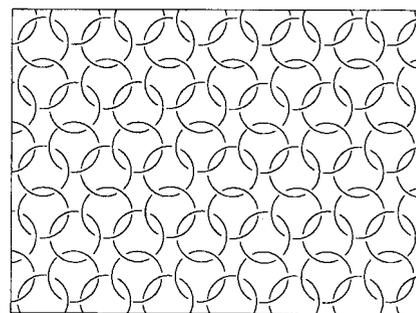


Abb. 1. Netzwerk von ineinander verschlungenen Kinetoplast-DNA-Molekülen [1].

waren. Erst seitdem in den achtziger Jahren nach den Pionierarbeiten von Sauvage et al.<sup>[5]</sup> (Koordinationskomplex I) und von Stoddart et al.<sup>[6]</sup> (Charge-Transfer-Komplex II) ionische Templateffekte<sup>[7]</sup> zur gezielten Synthese genutzt wurden, ist eine Herstellung in präparativen Mengen möglich. 1992 gelang Hunter und Vögtle et al. unabhängig voneinander erstmals die über ein neutrales Templat III verlaufende Synthese amidverknüpfter Catenane (Abb. 2).

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. R. Jäger  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
 Telefax: Int. + 228/735662  
 E-mail: voegtle@snchemie1.chemie.uni-bonn.de

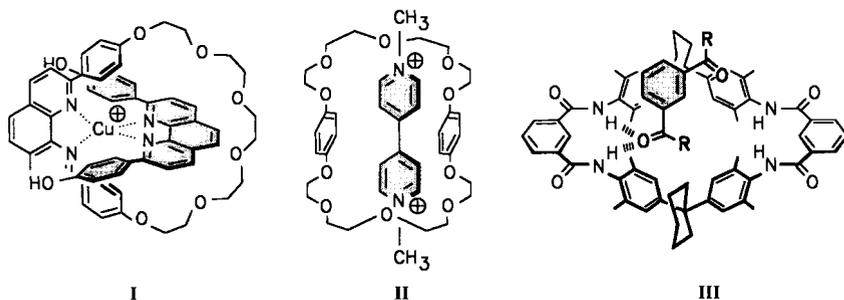


Abb. 2. Vergleichender Überblick über die intermolekularen Wechselwirkungen, die für Templatsynthesen mechanisch verbundener Moleküle genutzt werden: ionischer Koordinationskomplex I, ionischer Donor-Acceptor-Komplex II sowie neutraler Komplex III mit Wasserstoffbrücken und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen (eine weitere Möglichkeit bieten die hydrophoben Wechselwirkungen bei Cyclodextrinkomplexen).

## 2. Amidverknüpfte Catenane

1991 stellte Hunter eine Wirtverbindung zur Komplexierung von *p*-Benzochinon **1** her, um sie als mögliche Modellsubstanz für die Untersuchung elementarer Prozesse der Photosynthese zu nutzen.<sup>[8]</sup> Der als Wirtmolekül synthetisierte Tetralactam-makrocyclus **7**, dessen Assoziationskonstante mit **1** zu  $10^3 \text{ M}^{-1}$  in  $\text{CHCl}_3$  bestimmt werden konnte, wurde so konzipiert, daß er sowohl Wasserstoffbrückenbindungen als auch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[9]</sup> mit seinem Gast eingehen kann (Abb. 3).

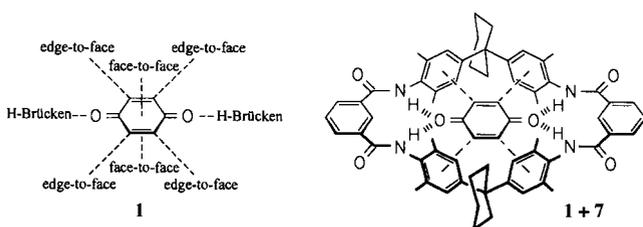


Abb. 3. Wirt-Gast-Wechselwirkung bei der Komplexierung von *p*-Benzochinon **1** durch den Makrocyclus **7**.

Wegen der geringen Ausbeute von 10% bei der direkten Synthese von **7** aus **4** und **5** modifizierte Hunter die Synthesestrategie und konnte durch einen schrittweisen Aufbau die Ausbeute auf 51% steigern (Abb. 4).<sup>[10]</sup> Außerdem erhielt er zwei weitere Produkte: das makrocyclische Tetramer **8** sowie das dazu isomere Catenan **9**, dessen Struktur durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestimmt werden konnte. Da der Makrocyclus **7** für die Komplexierung von **1** durch Wasserstoffbrücken und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen entworfen worden war, lag die Vermutung nah, daß der Templatmechanismus<sup>[7]</sup> der Catenansynthese von den gleichen Kräften unterstützt wird.

Temperaturabhängige NMR-Studien ergaben, daß die freie Rotation des einen Makrocyclus im Catenan **9** durch das Innere des anderen hindurch („Circumrotation“)<sup>[6]</sup> durch die sterisch anspruchsvollen Cyclohexylidengruppen verhindert wird, so daß die inneren und äußeren Isophthaloyleinheiten ihre Plätze nicht vertauschen können (Abb. 5). Lediglich eine Schaukelbewegung um  $90^\circ$  über die Isophthaloyleinheiten hinweg ist möglich, erfordert jedoch das Überwinden einer hohen Energiebarriere ( $73 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Ein Hinweis auf den daraus resultierenden chiralen Grundzustand des Catenans ergab sich aus der Signalaufspaltung im NMR-Spektrum bei Zugabe von Verschiebungsreagentien.

1983 hatten wir mit der Synthese korbformiger Wirtmoleküle (vgl. **14**) begonnen, in der Absicht, cyclodextrinähnliche konusförmige Hohlraumstrukturen zu erhalten.<sup>[11]</sup> Ein Korbboden sollte potentiellen Gästen die Möglichkeit zu attraktiven Wechselwirkungen (durch Wasserstoffbrücken, elektrische Ladungen) liefern. Aus Löslichkeitsgründen wurde neben vielen anderen das lipophile, gut zugängliche Diamin **4** eingesetzt, welches

Fritz Vögtle, geboren 1939 in Ehingen an der Donau, studierte Chemie in Freiburg sowie Chemie und Medizin in Heidelberg und promovierte dort 1965 bei Heinz A. Staab über die „Valenzisomerisierung doppelter Schiffscher Basen“. Nach der Habilitation mit dem Thema „Sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen“ war er von 1969–1975 Professor in Würzburg und folgte dann einem Ruf als Direktor an das Institut für Organische Chemie und Biochemie in Bonn. Er erhielt unter anderem einen Literaturpreis für sein Buch „Supramolekulare Chemie“ (übersetzt ins Englische, Japanische und Chinesische) und den israelischen Lise-Meitner-Alexander-von-Humboldt-Preis. Er ist Coautor des Buchs „Dendritic Molecules“ und des elfbändigen Werks „Comprehensive Supramolecular Chemistry“. Sein Interesse gilt dem Gebiet der Supramolekularen Chemie, Dendrimeren, Struktur-Chiroptik-Beziehungen, konkaven Molekülen und natürlich den Catenanen und Rotaxanen.



F. Vögtle



R. Jäger

Ralf Jäger wurde 1969 in Siegburg geboren und studierte in Bonn von 1989 bis 1995 Chemie. Er synthetisierte in seiner Diplomarbeit bei Fritz Vögtle amidverknüpfte [2]Rotaxane und promovierte im gleichen Arbeitskreis über amid- und sulfonamidverknüpfte [n]Rotaxane und [n]Catenane sowie Moleküle mit neuen Topologien. Im Winter 1995 arbeitete er sechs Wochen in der Gruppe von Professor Kari Rissanen, Universität von Jyväskylä, Finnland, auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie. Seit 1995 ist er Stipendiat im Graduiertenkolleg „Spektroskopie isolierter und kondensierter Moleküle“ der Universität Bonn.

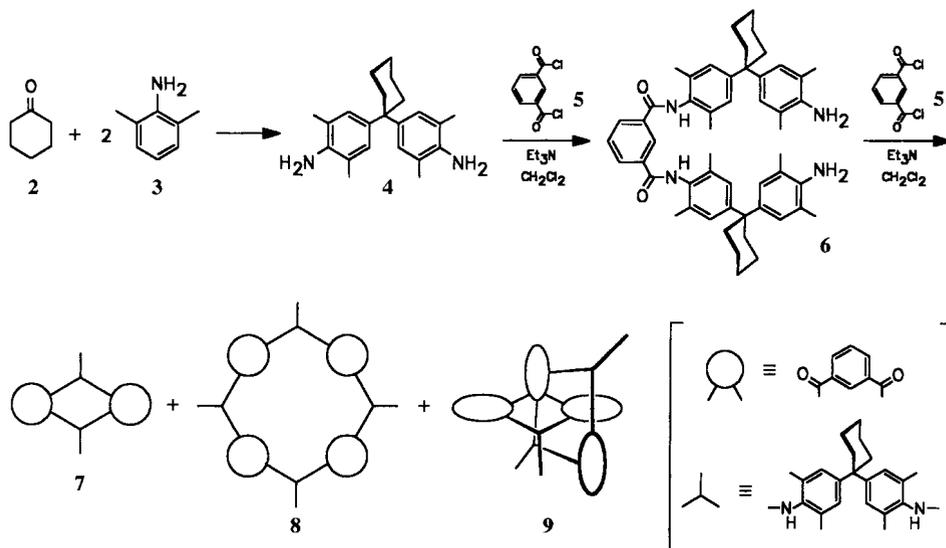


Abb. 4. Zweistufensynthese des amidverknüpften [2]Catenans 9 nach Hunter.

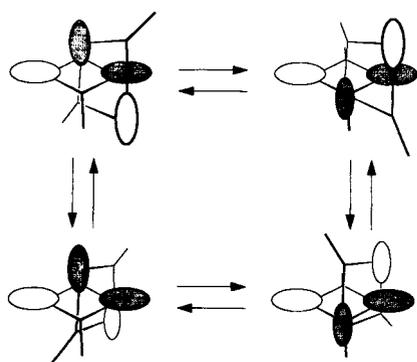


Abb. 5. Dynamisches Verhalten des Catenans 9: Da die Circumrotation durch die sperrigen Cyclohexylidengruppen eingeschränkt ist, können die inneren Isophthaloyl-Einheiten (grau) ihre Plätze nicht mit den äußeren tauschen.

bei der Reaktion mit 10 den Makrocyclus 12 liefert. Die vier Methoxygruppen von 12 eignen sich dazu, einen Korboden anzubringen. Neben den erwarteten Makrocyclen (11, 12) erhielten wir das vierfach methoxyfunktionalisierte Catenan 13 (Abb. 6).<sup>[12]</sup>

Die Tatsache, daß die konformative Beweglichkeit des Catenans eingeschränkt ist (vgl. Abb. 5), macht nun bei mono- und disubstituierten Catenanen die Existenz von stabilen Konfigurationsisomeren möglich, deren selektive Bildung außerdem Aussagen über den Bildungsmechanismus liefert.<sup>[13]</sup> Die isomeren disubstituierten [2]Catenane 16 bis 18 stellen wir auf verschiedenen Syntheserouten her: 16 und 17 nach Route A, indem das methoxysubstituierte Diamin 15 mit Isophthal-

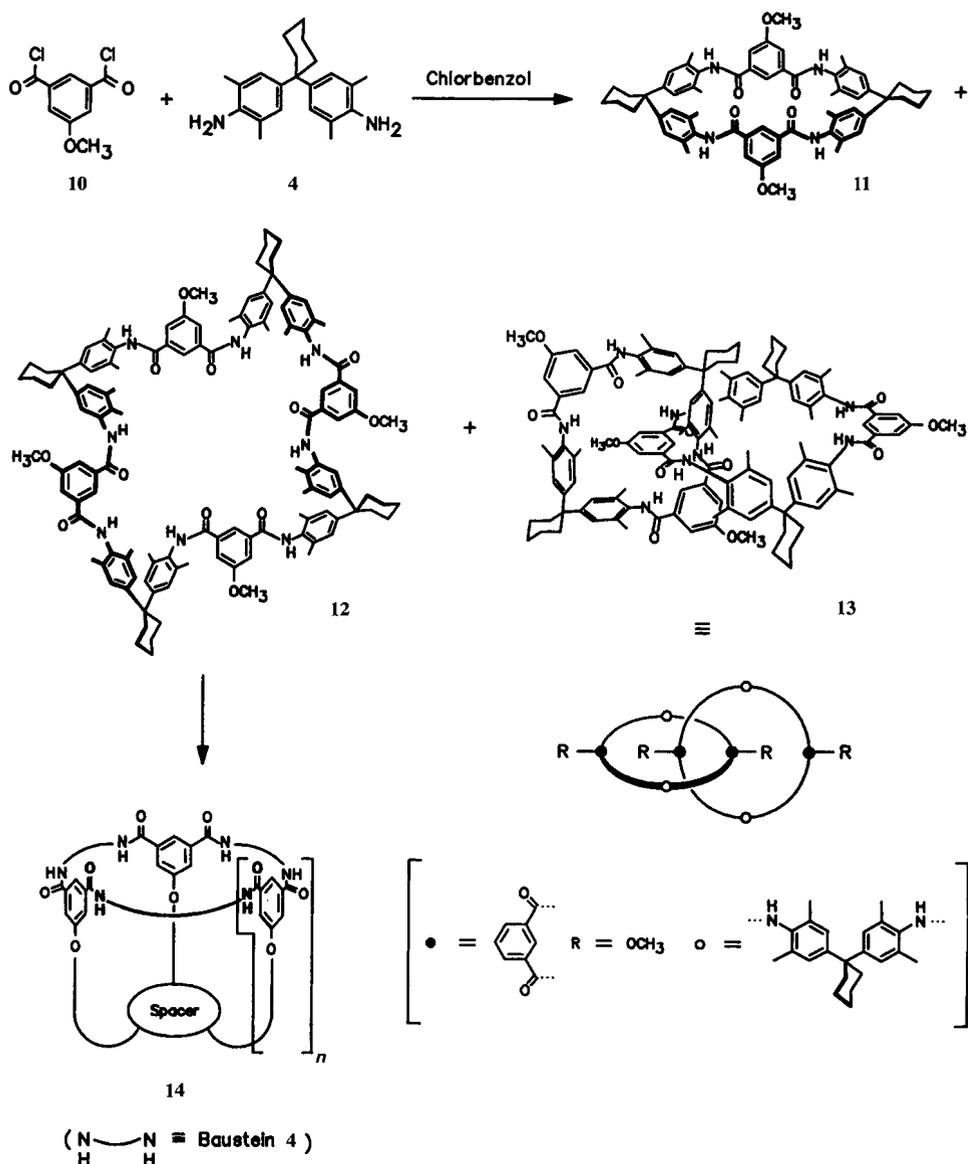


Abb. 6. Einstufensynthese des tetramethoxysubstituierten Catenans 13 nach Vögtle et al., ausgehend von 4 und 10 (Synthesestrategie für korbformige Moleküle des Typs 14).

oylchlorid 5 umgesetzt wurde. Als Produkte erhält man neben dem methoxy-substituierten Makrocyclus 19 (vgl. Abb. 9) und dem entsprechenden dimethoxysubstituierten tetrameren Makrocyclus (vgl. tetrasubstituierter tetramerer Makrocyclus 12, Abb. 6), die isomeren Dimethoxycatenane 16 und 17 (Abb. 7).

Um das dritte mögliche dimethoxysubstituierte Catenanisomer 18 herzustellen, wurde die Reaktion mit umgekehrtem Substitutionsmuster der Edukte wiederholt (Route B), d.h. mit 5-Methoxyisophthaloylchlorid 10 und dem unsubstituierten Diamin 6.

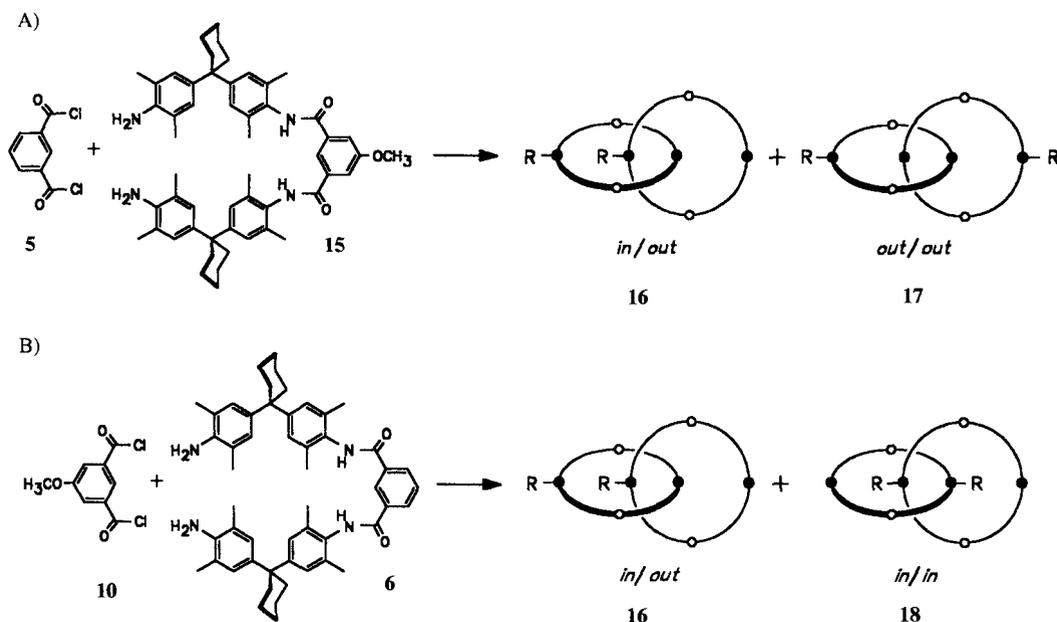


Abb. 7. Route A führt zu anderen dimethoxysubstituierten Catenanen (16, 17) als Route B (16, 18).

Aus der selektiven Bildung der Catenanisomere in Abhängigkeit vom Syntheseweg lassen sich nun Rückschlüsse auf deren Bildungsmechanismus ziehen. Wir vermuten, daß eine supramolekulare Schablone (nichtionisches Templat, vgl. I–IV), die die Bildung des Catenans fördert, durch orthogonales Einlagern der Isophthaloylchloride (5, 10) bzw. der Halbamide nach Reaktion mit 15 bzw. 6 in einen intermediär gebildeten Makrocyclus aufgebaut wird.<sup>[13c]</sup> Wegen der unterschiedlichen Substitution der Isophthaloyleinheiten sind nun zwei Orientierungen

des Gastes im Makrocyclus möglich, so daß die anschließenden Reaktionen zum Catenan zu jeweils zwei der insgesamt drei theoretisch möglichen Isomere führen können (Abb. 8).

Um zu überprüfen, ob sich die Catenane über einen intermediären Makrocyclus (als konkave Schablone) bilden, wurde Makrocyclus 19 als Edukt zur Catenansynthese eingesetzt. Dabei entstand das Catenan 20, das sich nur durch Reaktion der drei Bausteine 19, 5 und 6 gebildet haben kann; dies steht im Einklang mit dem postulierten Mechanismus. Alternative Mechanismen, vor allem das gegenseitige Verflechten zweier offenkettiger Bausteine, z. B. 6, scheinen nicht zum Tragen zu kommen. Verbindung 20 ist außerdem das erste amidverknüpfte Catenan aus zwei verschiedenen Makrocyclen. Dies bietet wiederum den Vorteil, daß sich 20 schon eindeutig im Massenspektrum des Rohproduktes nachweisen läßt, da der dem Catenan 20 entsprechende tetramere Makrocyclus (gleicher Masse) grundsätzlich nicht gebildet werden kann. Mit der gleichen Synthesestrategie war es auch erstmalig möglich, eine Terephthaloyleinheit anstelle des bisher eingesetzten Isophthaloylbausteins in amidverknüpfte Catenane einzubauen (22, Abb. 9).<sup>[14]</sup>

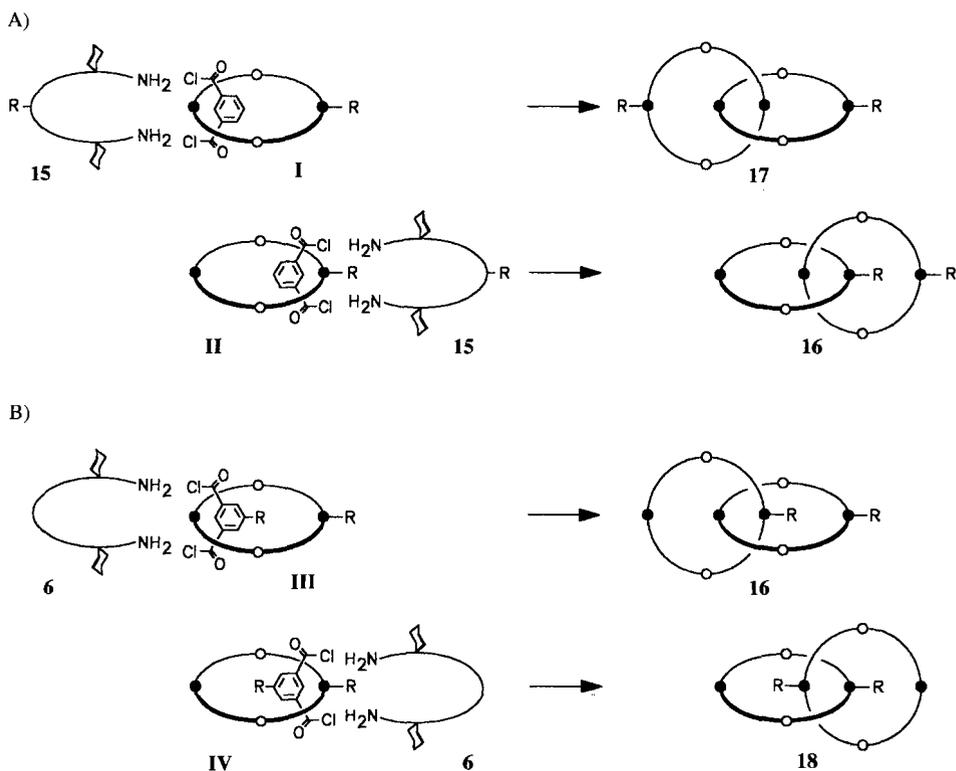


Abb. 8. Der postulierte Mechanismus (vgl. I–IV) über einen intermediär gebildeten Makrocyclus liefert eine Erklärung für die Bildung der unterschiedlichen Catenanisomere nach den Routen A und B.

Durch Austausch einer Isophthaloyleinheit gegen eine Pyridin-2,6-dicarbonyleinheit gelang Hunter et al. die Synthese eines tetrameren Wirtcyclus 25, der aufgrund seiner „Faltstruktur“ zwei Moleküle *p*-Benzochinon komplexieren kann.<sup>[15]</sup> Die ungewöhnliche Struktur von 25 wird hierbei durch attraktive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Amidprotonen und dem Stickstoffatom des Pyridins stabilisiert, so daß die *cis*-Anordnung der Pyridin-2,6-dicarbonyl- und die *trans*-Anordnung der Isophthaloylsauerstoffatome eine Faltung des Makrocyclus bewirken. Außerdem bilden sich das erste amidverknüpfte „Dimer-Tetramer-Catenan“ 26 sowie Spuren des entsprechenden [3]Catenans, wohingegen das „Dimer-Dimer-Catenan“ überraschenderweise nicht entsteht (Abb. 10).<sup>[16]</sup>

Endgültig konnten wir die Existenz stabiler Catenanisomere durch Röntgenkristallstrukturanalyse der

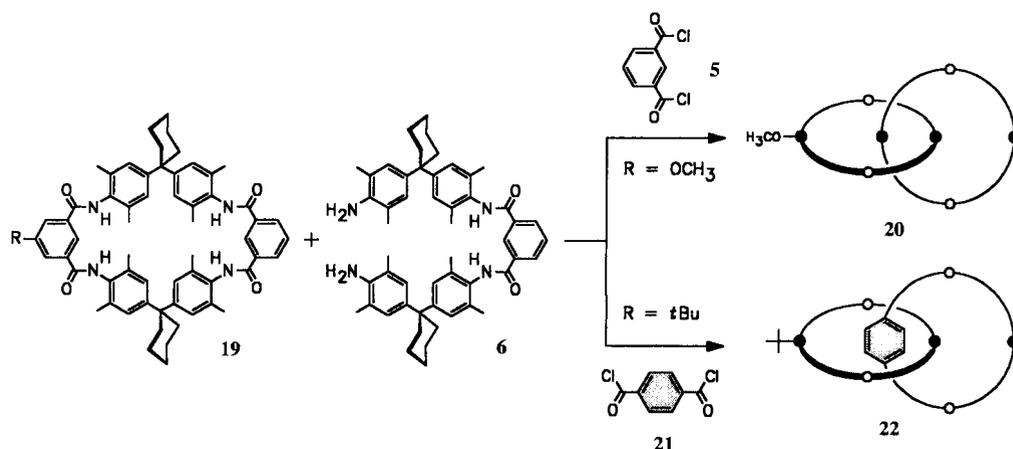


Abb. 9. Die Catenansynthese durch Reaktion eines zuvor isolierten Makrocyclus **19** führt zu Catenanen mit zwei unterschiedlichen Makrocyclen.

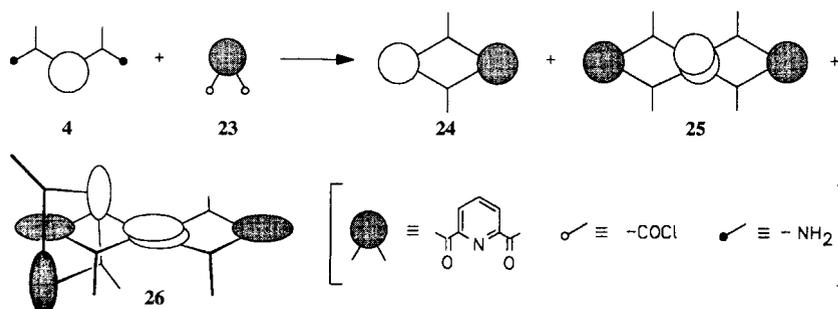


Abb. 10. Synthese des „gefalteten“ Tetramers **25** sowie des „Dimer-Tetramer-Catenans“ **26**.

*in/out*-[17] und *out/out*-Furanocatenane<sup>[18]</sup> **30** bzw. **31** nachweisen.

Bei der Reaktion des Diamins **6** mit 2,5-Furandicarbonsäuredichlorid **27** entstand lediglich der Makrocyclus **28** (Abb. 11). Die umgekehrte Reaktion der Komponenten **29** und **5** lieferte neben dem Makrocyclus **28** die Catenanisomere **30** und **31**, deren Bildung im Einklang mit dem postulierten Mechanismus steht. Obwohl bei beiden Reaktionen der gleiche Makrocyclus **28** gebildet wird, kommt es nur durch Einlagerung von **5** in dessen Hohlraum zur selektiven Bildung der entsprechenden Catenane **30** und **31** (Abb. 12).

Die wohl einfachste Catenansynthese überhaupt gelang Leigh et al. 1995.<sup>[19]</sup> Mit dem Ziel, einen makrocyclischen Wirt für Kohlendioxid zu synthetisieren, setzten sie, ausgehend von käuflichen Edukten, Isophthaloylchlorid **5** und 1,4-Bis(aminomethyl)benzol unter Verdünnungsbedingungen miteinander um (Abb. 13). Dabei fiel bereits aus der Reaktionslösung das amidverknüpfte [2]Catenan **32** in 20% Ausbeute aus; es konnte ohne säulenchromatographische Reinigung von anderen cyclischen und offenkettigen Produkten getrennt werden. Die Cate-

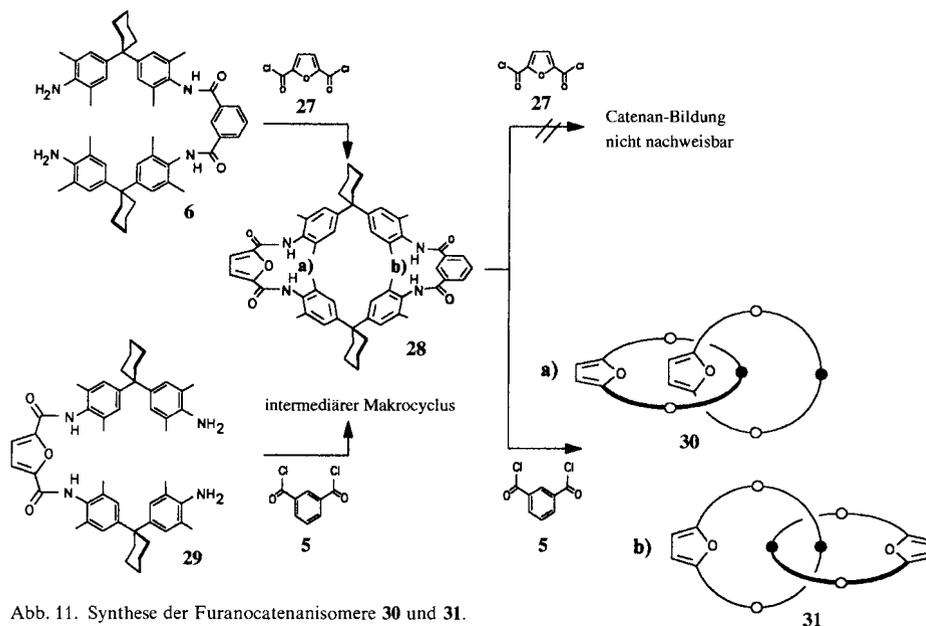


Abb. 11. Synthese der Furanocatenanisomere **30** und **31**.

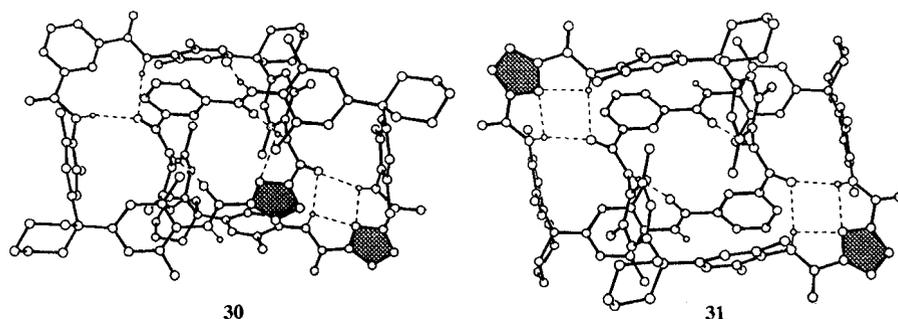


Abb. 12. Röntgenkristallstrukturanalysen der Furanocatenanisomere **30** und **31**.

nanstruktur wurde durch NMR-Spektroskopie, FAB-Massenspektrometrie und Röntgenkristallstrukturanalyse bewiesen.

Anders als bei den von Hunter et al. und Vögtle et al. hergestellten Catenanen ist die Circumrotation der makrocyclischen Ringe von **32** in Abhängigkeit vom Substituenten R ungehindert. Die Synthese dieser konformativ beweglichen, amidverknüpften Catenane ermöglicht die Variation von Säurechlorid- und Diamineinheiten in bemerkenswert weiten Grenzen.<sup>[20]</sup>

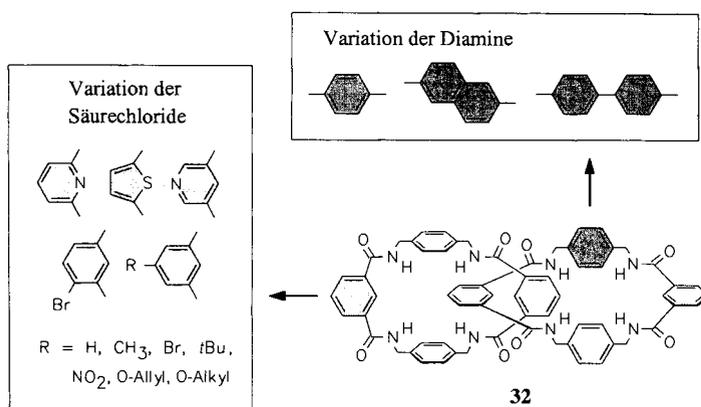


Abb. 13. Synthese von Catenanen mit ungehinderter Circumrotation nach Leigh et al.

1996 berichtete dieselbe Gruppe über die Synthese von Catenanen, die in Abhängigkeit der Umgebung Translationsisomerie aufweisen.<sup>[21]</sup> Nach Überführung des Diols **33** in die in halogenierten Lösungsmitteln gut lösliche Form **34** gelang durch Umsetzung mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden die Synthese verschiedener Catenane **35** mit lipophilen Bestandteilen (Abb. 14).

In polaren Lösungsmitteln befindet sich die lipophile Alkanoylkette im Inneren des Moleküls, so daß die polaren Gruppen des Catenans mit dem Lösungsmittel über Wasserstoffbrücken wechselwirken können (II). In unpolaren Lösungsmitteln kehrt sich dagegen die Vorzugskonformation unter Bildung von I um (Abb. 15). Diese Beobachtungen lassen auf wesentliche Beiträge von Wasserstoffbrückenbindungen in amidverknüpften Catenanen schließen. Geht man davon aus, daß die Reaktion dieser Catenane ebenfalls über die Einlagerung eines Säurechlorides in einem zuvor gebildeten Makrocyclus abläuft, so wären  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen für die Synthese nicht zwingend notwendig.

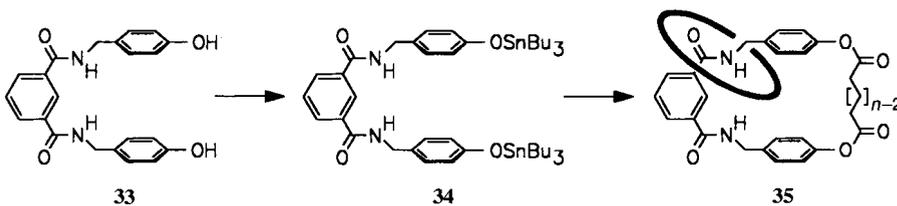


Abb. 14. Synthese amphiphiler [2]Catenane nach Leigh et al.

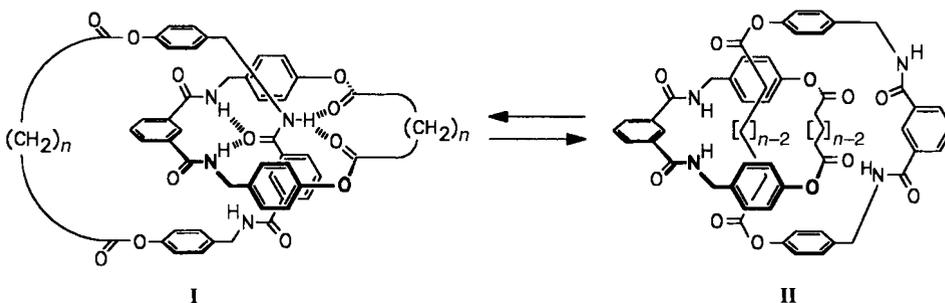


Abb. 15. Translationsisomerie des [2]Catenans 35.

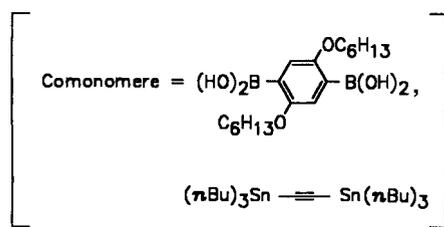
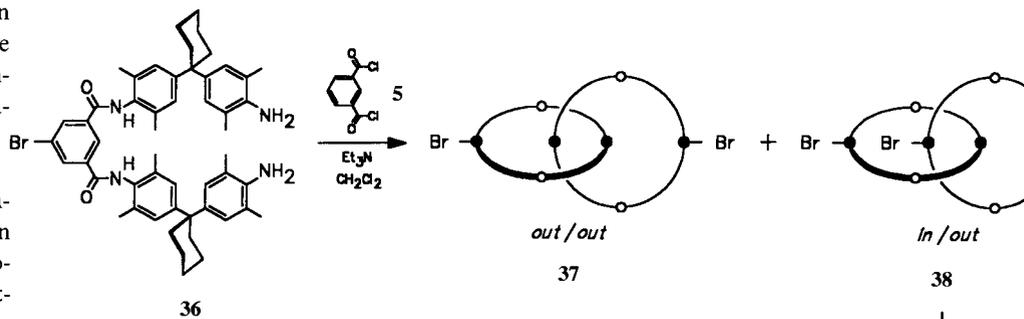


Abb. 16. Synthese von Oligo[2]catenanen nach Müllen et al.

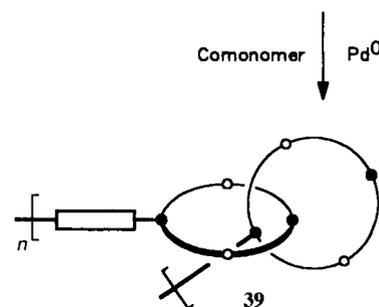
ge Oligomere aus bifunktionellen Catenanen, die über Hartsegmente miteinander verbunden sind (vgl. **39**).<sup>[22]</sup> Hierzu wurde das *in/out*-Catenanisomer **38** mit geeigneten Comonomeren unter Suzuki-Bedingungen<sup>[23]</sup> gekuppelt, wodurch Oligomere mit dem Polymerisationsgrad von  $n = 1 - 5$  erhalten werden konnten (Abb. 16).

#### 4. Topologisch chirale Sulfonamidcatenane

Um die molekulare Erkennung im zuerst gebildeten Wirtecyclus zu verändern, führten wir 1995 Sulfonamidgruppen in amidverknüpfte Catenane ein.<sup>[24]</sup> In Analogie zum zuvor beschriebenen Einfädungsmechanismus sollte sich hier der intermediäre Makrocyclus **41** bilden, in den sich das Säuredichlorid

#### 3. Amidverknüpfte Oligo[2]catenane

1995 gelang Müllen et al. in Kooperation mit uns die Synthese der ersten Oligo[2]catenane. Es handelt sich dabei um offenkettige



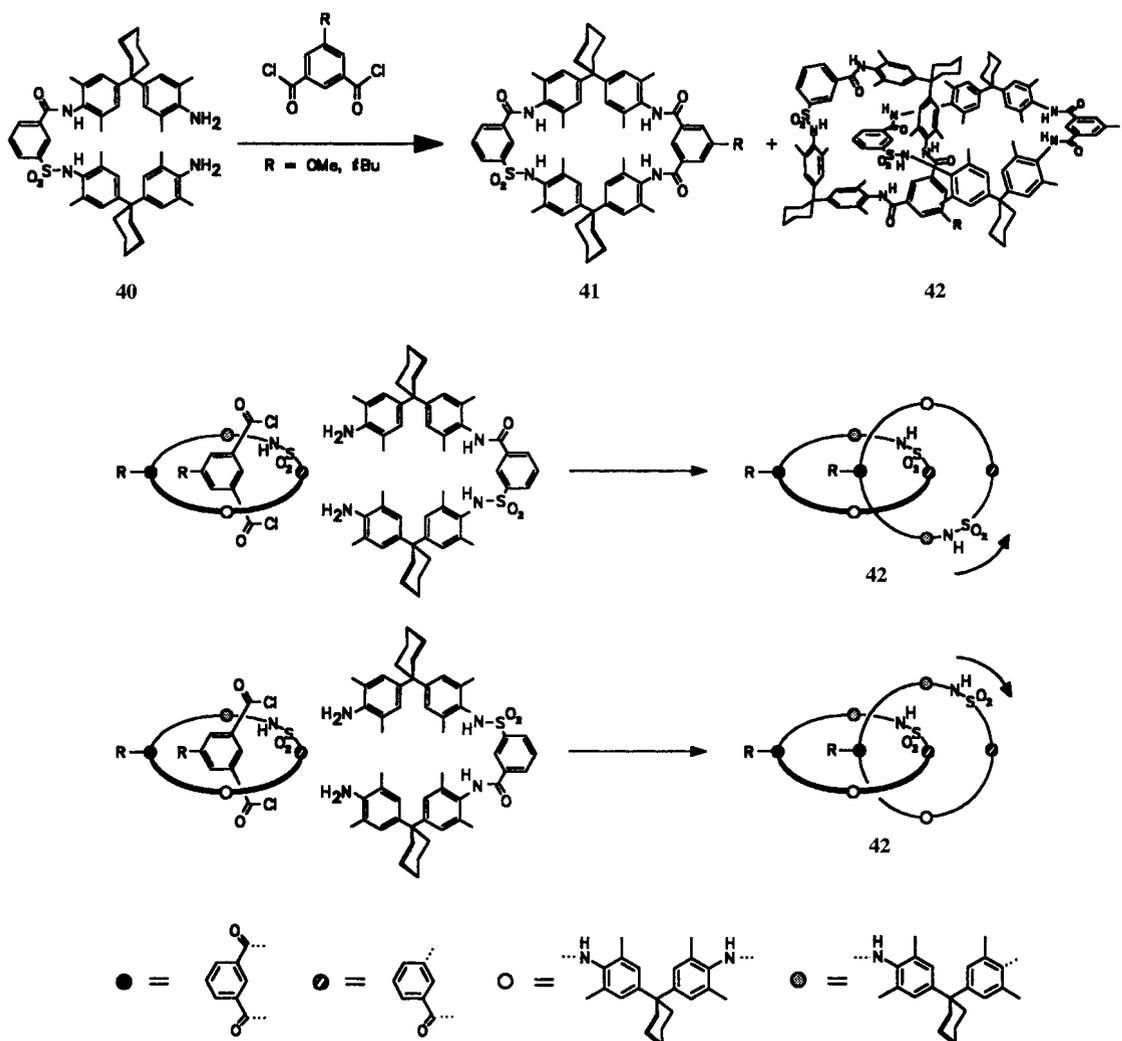


Abb. 17. Synthese topologisch chiraler Sulfonamidcatenane nach Vögtle et al.

in zwei möglichen Orientierungen einlagern kann. Von den beiden möglichen Isomeren (*in/out* und *out/out*) bildete sich jedoch regioselektiv nur das *in/out*-Isomer **42** (Abb. 17).

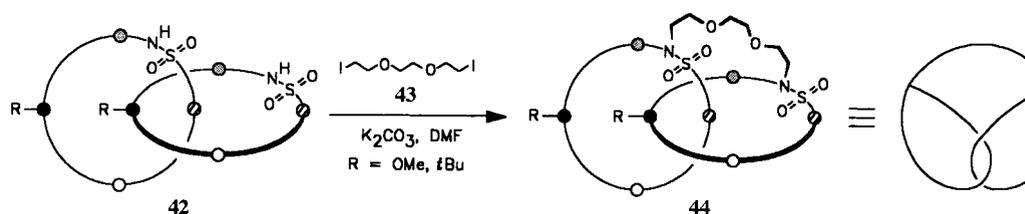
In Abhängigkeit von der Orientierung der Sulfonamidgruppe sind zwei Stereoisomere von **42** möglich, die sich wie Objekt und Spiegelbild verhalten. Hier liegt einer der seltenen Fälle von topologischer Chiralität<sup>[25]</sup> vor, die ihren Ursprung in der räumlich unterschiedlichen Aufeinanderfolge (Sequenz) verschiedener Amidfunktionen hat.<sup>[45]</sup>

## 5. Die ersten brezelförmigen Moleküle via intermediäre Catenane

Wegen ihrer größeren Acidität können Sulfonamidgruppen in Gegenwart von Amidprotonen mit milden Basen (chemo)selektiv deprotoniert werden. Die Einführung von Sulfonamidgruppen in amidverknüpfte Catenane (vgl. **42**)

ermöglicht so die gezielte Substitution an diesen Positionen durch geeignete Iodverbindungen (vgl. **43**). Durch Umsetzung entsprechender Catenane **42** mit einem bifunktionellen Alkylierungsreagens, dessen Länge dem Abstand zwischen den beiden Sulfonamidgruppen entspricht, war es uns möglich, Moleküle mit der Topologie einer Brezel (vgl. **44**) durch intramolekulare Cyclisierung zu synthetisieren (Abb. 18).<sup>[26]</sup>

Die Zugabe von Kaliumhexafluorophosphat zeigte, wohl wegen der zu kurzen Podandkette in **44**, nicht die erhoffte Signalausverschiebung im NMR-Spektrum. Als Nebenprodukte der „Brezelsynthese“ konnten das dimere Kronenethercatenan **45**, das disubstituierte Catenan **46** sowie Catenan **47** nachgewiesen werden (Abb. 19).

Abb. 18. Synthese der ersten Verbindung mit der Topologie einer Brezel **44** via intermediäre Catenane nach Vögtle et al. DMF: Dimethylformamid.

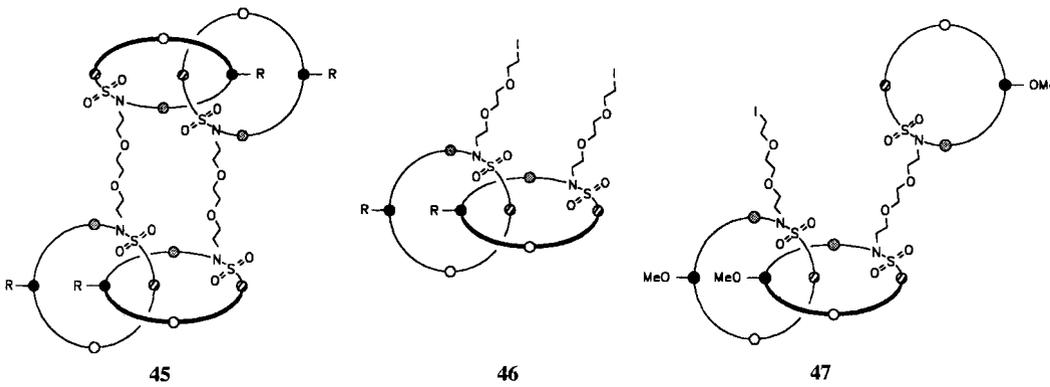


Abb. 19. Nebenprodukte der „Brezelsynthese“: das dimere Kronenethercatenan **45**, das di-substituierte Catenan **46** sowie das Catenan **47**.

Kürzlich gelang es uns, mit dem aliphatischen Diamin **48** das amidverknüpfte [2]Catenan **51** zu synthetisieren, dessen Circumrotation nicht merklich gehindert ist. Durch Substitution der Sulfonamidprotonen durch sterisch anspruchsvolle 2,2'-Bipyridineinheiten war es möglich, die freie Circumrotation *eines* der Makrocyclen im Catenan nachträglich zu behindern (Abb. 20).<sup>[27]</sup>

### 6. Amidverknüpfte [2]Rotaxane

Auf der Basis des von uns postulierten Mechanismus der Catenansynthese gelang es uns 1995, das erste amidverknüpfte [2]Rotaxan **58a** herzustellen.<sup>[28]</sup> Die über ein neutrales Templat

verlaufende Synthese ist verblüffend einfach: Das „Mittelstück“ **54** der „Achse“ wird (als Gast) zum „Rad“ **50** gegeben, das als konkave Schablone fungiert. Durch Reaktion mit (4-Aminophenyl)triphenylmethan **55** als Sperrgruppe wird die mechanische Bindung zwischen Rad und Achse geknüpft, und man erhält das entsprechende [2]Rotaxan **58a** (Abb. 21).

Durch Austausch der *meta*- durch eine *para*-Phenyleneinheit sowie fünfgliedrige Heteroarene konnten weitere [2]Rotaxane mit unterschiedlichen Mittelstücken in der Achse hergestellt werden (Abb. 21).<sup>[29]</sup> Es ist erstaunlich, daß sich auch die Sulfonylchloride **54e–g**<sup>[30]</sup> in den Makrocyclus **50** einlagern, was die Synthese der ersten [2]Rotaxane mit Sulfonamideinheiten in Ausbeuten von bis zu 41% ermöglicht. Durch temperaturabhängige NMR-Studien (–80 bis 20°C) konnten keine Rotax-

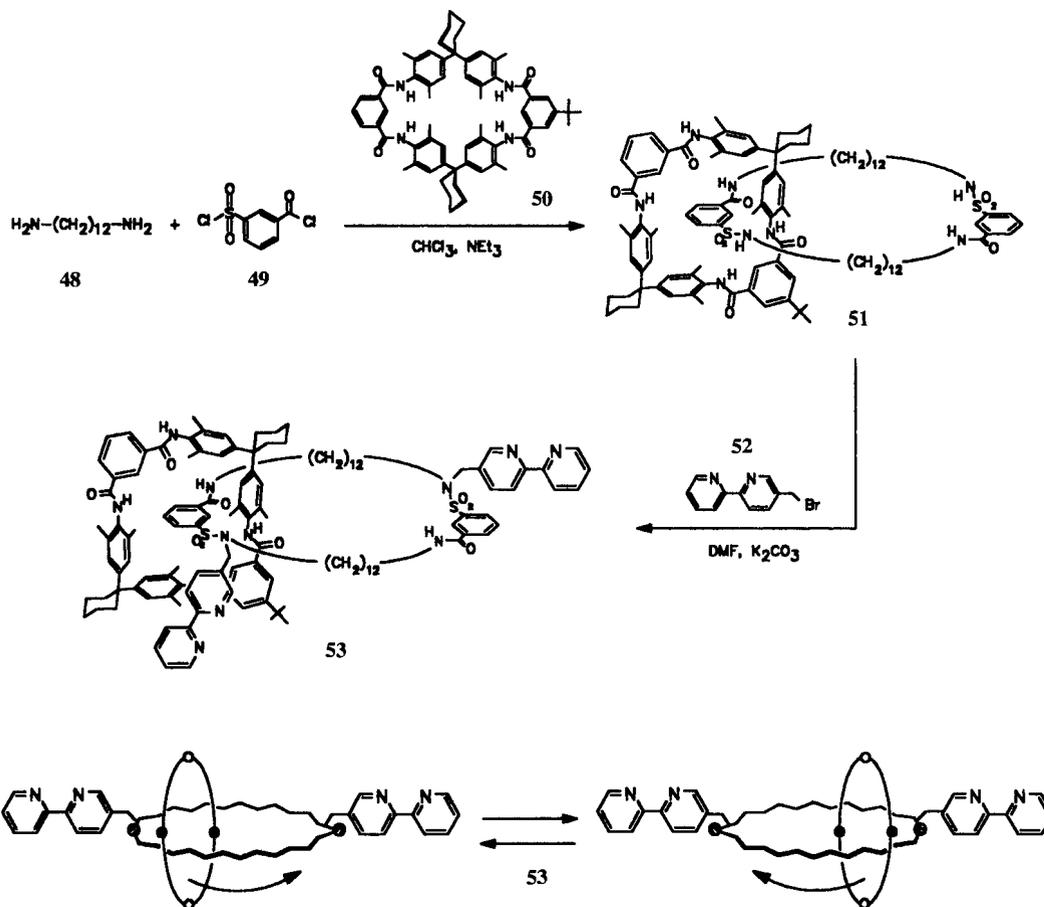


Abb. 20. Synthese des amidverknüpften [2]Catenans **51** über das aliphatische Diamin **48** sowie anschließende Behinderung der freien Circumrotation *eines* der Makrocyclen im Catenan durch Substitution der Sulfonamidprotonen (**53**).

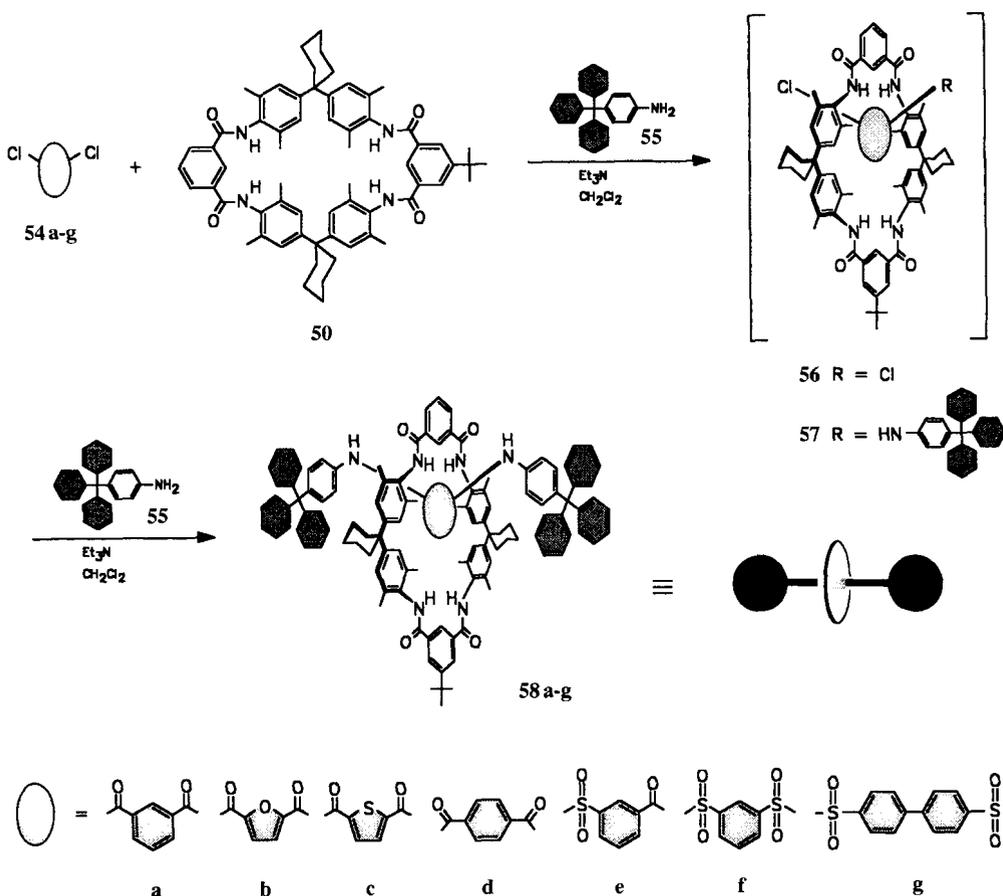


Abb. 21. Synthese der ersten amidverknüpften [2]Rotaxane 58 a–g nach Vögtle et al.

anisomere nachgewiesen werden, die sich theoretisch durch die unterschiedlich substituierten Isophthaloyleinheiten von **50** ergeben könnten.

Unser nächstes Ziel war die Synthese von amidverknüpften [2]Rotaxanen mit nichtäquivalenten Sperrgruppen. Die dazu benötigte neue Sperrgruppe sollte zusätzlich supramolekular funktional sein, weshalb Porphyrine als ideal angesehen wurden. Nach der bewährten Synthesestrategie gelang uns die Herstellung der Rotaxane **59** sowie des Zinkkomplexes **60** (Abb. 22).<sup>[31]</sup>

Durch Eintopfreaktion mit beiden Sperrgruppen synthetisierten wir anschließend das unsymmetrisch amidverknüpfte Rotaxan **61** mit zwei unterschiedlichen Sperrgruppen (Abb. 23).<sup>[31]</sup>

## 7. Amidverknüpfte [3]Rotaxane

Der Makrocyclus **50** diente auch bei der Synthese des ersten amidverknüpften [3]Rotaxans als Wirtverbindung.<sup>[32, 33]</sup> Erste Versuche mit einem verlängerten Achsenmittelstück lieferten jedoch lediglich das entsprechende [2]Rotaxan **63a** ( $n = 1$ , vgl. Abb. 25). Die Bildung des entsprechenden [3]Rotaxans wird wahrscheinlich durch abstoßende Wechselwirkungen der sterisch anspruchsvollen Makrocyclen **50** unterdrückt. Verlängert man hingegen das Achsenmittelstück weiter, so entsteht tatsächlich das [3]Rotaxan **62** (Abb. 24) neben dem [2]Rotaxan **63b** ( $n = 2$ ).

Bei Raumtemperatur sind die beiden Isophthaloyleinheiten in der Achse der [2]-Rotaxane (**63a, b**) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum chemisch äquivalent, was darauf schließen läßt, daß sich das Rad auf der Achse translatorisch frei hin und her bewegen kann (Abb. 25). Auch bei tieferen Temperaturen (bis  $-60^{\circ}\text{C}$ ) wird diese Äquivalenz nicht aufgehoben, so daß auch unter diesen Bedingungen die Rotation um die Achse und die Bewegung entlang der Achse nicht merklich gehindert sind.

## 8. Chemie mit Rotaxanen

Die gezielte Einführung von Sulfonamidgruppen in das Rad und die Achse amidverknüpfter Rotaxane ermöglicht erstmalig den Einsatz mechanisch gebundener Moleküle als Edukte für weitere präparative Umsetzungen (vgl. Abschnitt 5).

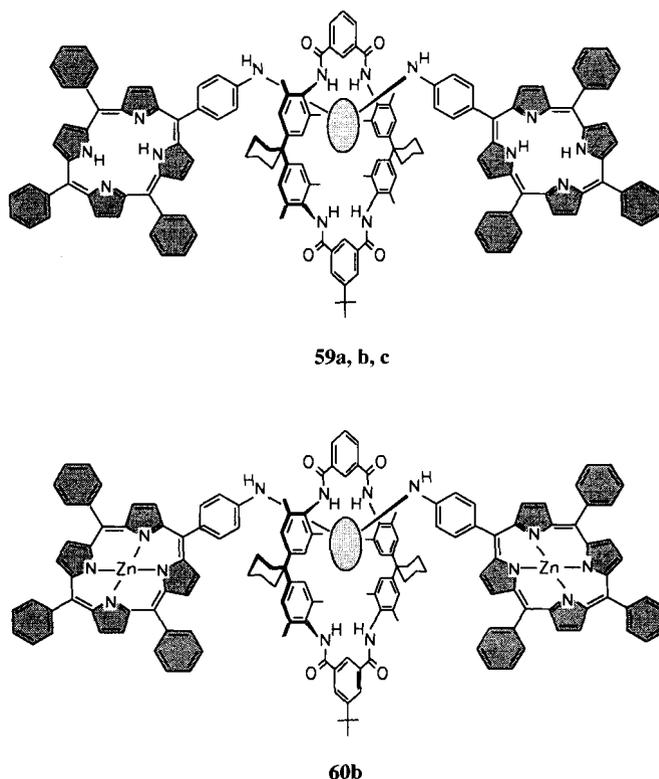


Abb. 22. Amidverknüpfte Rotaxane 59 a, b, c mit Porphyrinsperrgruppen und der Zinkkomplex 60b.

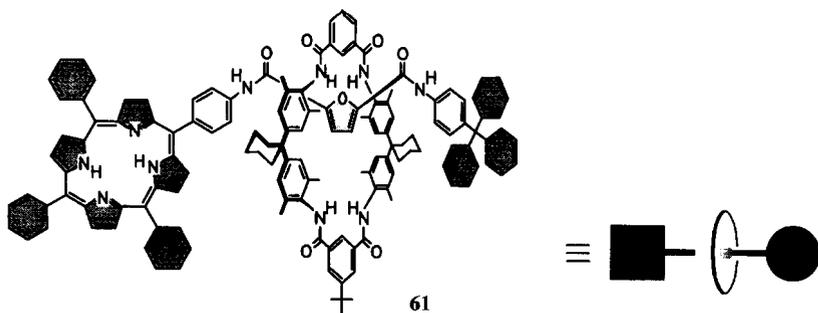


Abb. 23. Unsymmetrisch amidverknüpftes Rotaxan 61.

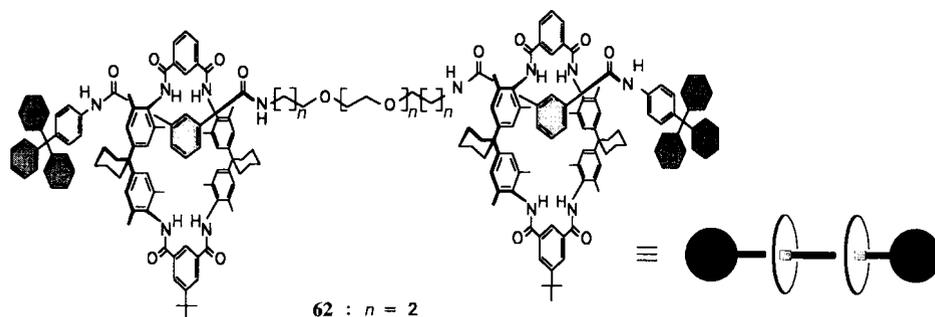


Abb. 24. Das erste amidverknüpfte [3]Rotaxan 62 nach Vögtle et al.

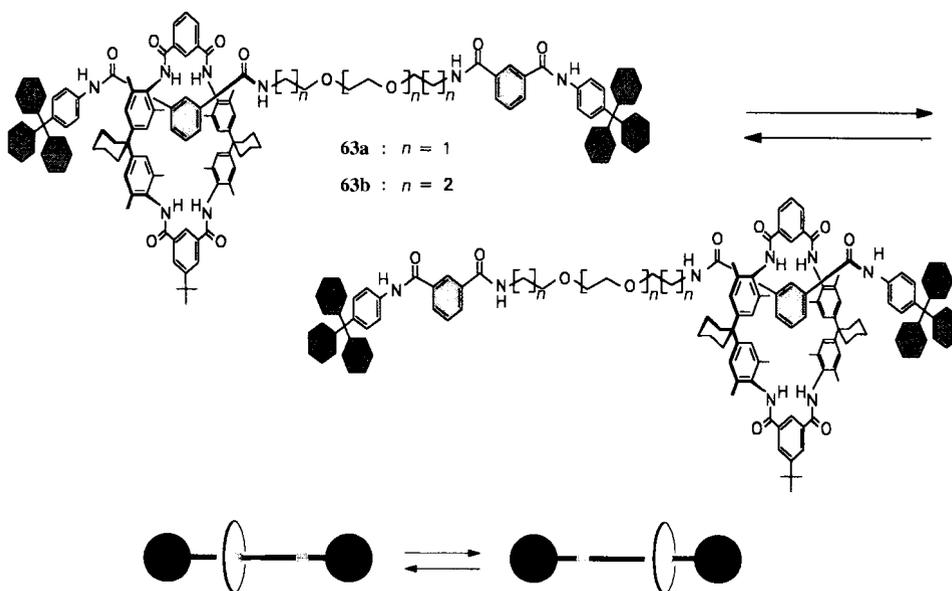


Abb. 25. Dynamische Stereochemie der [2]Rotaxane 63.

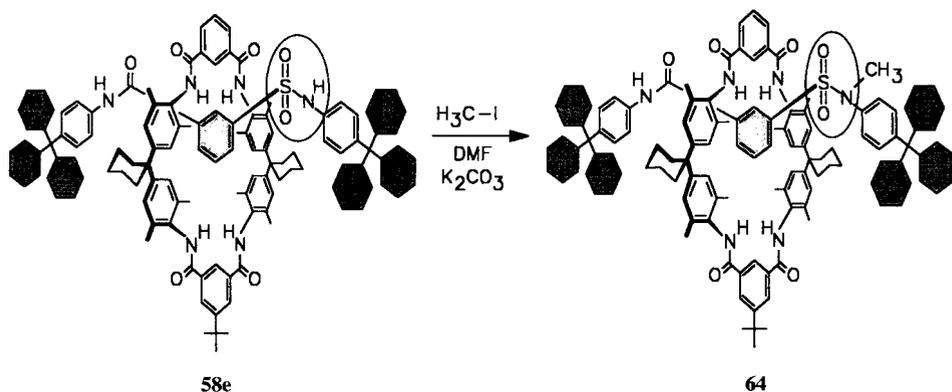


Abb. 26. Substitution des Sulfonamidprotons durch eine Methylgruppe in Gegenwart von C(O)-NH-Gruppen.

### 8.1. Intramolekulare Verbrückung

Um zu prüfen, ob eventuell der Makrocyclus (das Rad) die Substitution an der Achse eines Rotaxans sterisch hindern kann, wurde zunächst die Methylgruppe als Substituent mit geringem sterischem Anspruch gewählt. Die Umsetzung des Rotaxans 58e, das eine Sulfonamidgruppe in seiner Achse enthält, mit Iodmethan in Anwesenheit einer milden Base führte problemlos zum gewünschten methylierten Produkt 64 (Abb. 26).<sup>[34]</sup>

Dieses Ergebnis ermutigte uns, Rotaxan 65 mit einer Sulfonamideinheit in der Achse und einer zweiten Sulfonamideinheit im Rad zu synthetisieren. Die anschließende intramolekulare Verbrückung zu 66 (Abb. 27) zwischen Rad und Achse von 65 gelang mit dem difunktionellen Alkylierungsreagens 43.<sup>[34]</sup>

Verbindung 66 kann als „[1]Rotaxan“ angesehen werden, da die beiden mechanisch gebundenen Moleküle eines [2]Rotaxans zusätzlich kovalent aneinander gebunden sind und ein Molekül im klassischen Sinn ergeben. Rotaxan 66 besitzt nun nicht länger die freie Beweglichkeit von Achse und Rad eines [2]Rotaxans.

Das [2]Rotaxan 65 und das „[1]Rotaxan“ 66 sind unseres Wissens die ersten synthetisierten Cycloenantiomere,<sup>[4]</sup> die aus Achse und Rad bestehen, welche für sich nicht chiral sind. Objekt und Spiegelbild entstehen durch mögliche unterschiedliche räumliche Aufeinanderfolge (Sequenz) der drei Amidgruppen sowie der einen Sulfonamidgruppe des Rades bei einem Rotaxan mit unsymmetrischer Achse (bedingt durch die Amid- und die Sulfonamidgruppe in der Achse von 65 und 66). Betrachtet man die Atomfolge innerhalb des Rades, so gelangt man bei einem Enantiomer zuerst zum Schwefelatom der Sulfonamidgruppe, dann zu deren Stickstoffatom, während beim anderen Enantiomer die Aufeinanderfolge umgekehrt ist (Abb. 28).<sup>[45]</sup>

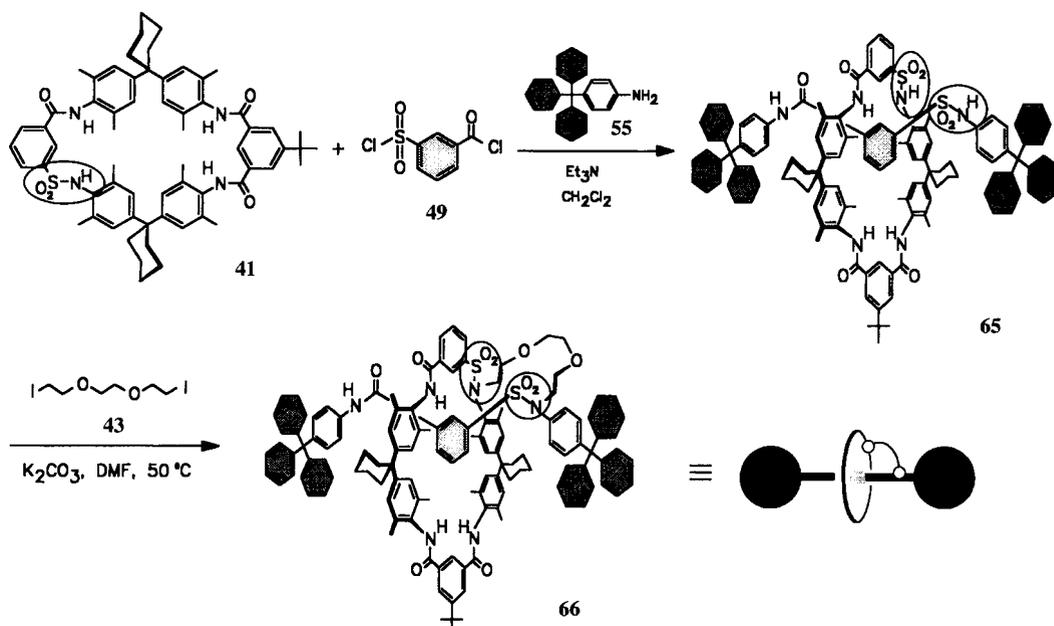


Abb. 27. Intramolekulare kovalente Verbrückung zwischen Rad und Achse des [2]Rotaxans **65** führt zum „[1]Rotaxan“ **66**.

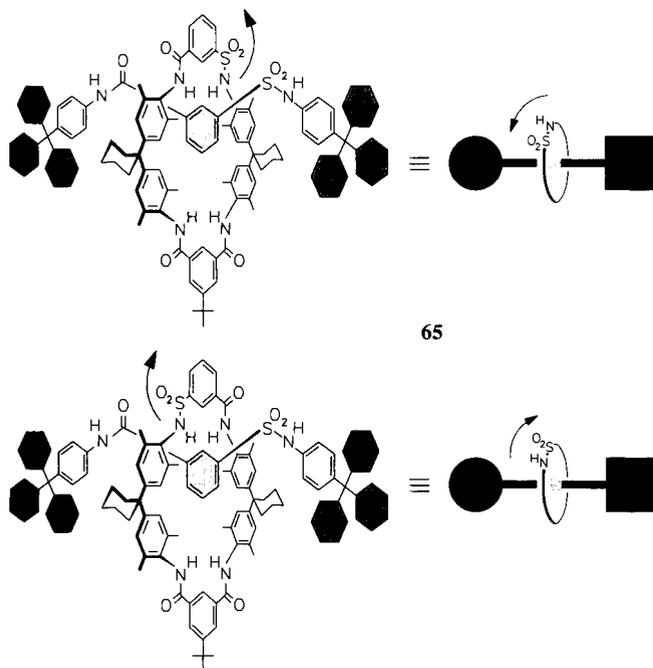


Abb. 28. Cycloenantiomere des Rotaxans **65**.

## 8.2. Intermolekulare Verbrückung

In Anbetracht dieser Ergebnisse lag es nahe, Makrocyclen und Rotaxane auch *intermolekular* miteinander zu verbrücken. Durch Reaktion des Monosulfonamidmakrocyclus **41** mit dem bei der intramolekularen Verbrückung bereits erfolgreich eingesetzten difunktionalisierten Alkylierungsreagens **43** gelang die Synthese des Bismakrocyclus **67** (Abb. 29).<sup>[34]</sup>

Die gleiche Strategie wurde bei der Synthese eines Bis[2]rotaxans angewendet. Durch Überbrückung der Räder zweier [2]Rotaxanmoleküle **68**, die jeweils eine einzige Sulfonamideinheit in ihrem Rad tragen, erhält man das erwünschte

Produkt **70** (Abb. 30) in 76 % Ausbeute.<sup>[34]</sup> Das als Nebenprodukt isolierte und erstaunlich stabile iodsubstituierte Rotaxan **69** ist ein geeignetes Edukt für die Synthese höherer Rotaxanverbände.

## 9. Amidverknüpfte [2]Rotaxane durch „Slipping“

Kürzlich entdeckten wir eine besonders einfache Herstellungsmethode für amidverknüpfte Rotaxane (**73**, **74**), die auf dem Zusammenschmelzen ihrer Bestandteile Achse (**72**) und Rad (**41**, **71**) beruht (Seite 979, Abb. 31).<sup>[35]</sup> Mit dieser wohl über einen „Slipping-Prozess“<sup>[36]</sup> verlaufenden Synthese lassen sich wahlweise Rotaxane herstellen, die bei Raumtemperatur langsam wieder in ihre Ausgangsbestandteile Rad und Achse zerfallen (**73**) oder stabil sind (**74**). Nach dieser Strategie könnten in Zukunft maßgeschneiderte amidverknüpfte [*n*]Rotaxane herstellbar sein, deren Räder sich je nach Temperatur auf- oder abfädeln können. Ebenso sind Studien über den sterischen Anspruch der Sperrgruppen und über die Hohlräume der Makrocyclen an diesen Rotaxanen denkbar.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Amidverknüpfte Catenane und Rotaxane, deren Bildung simple Wasserstoffbrücken sowie  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen bewirken, öffnen ein weitgefächertes Potential an strukturellen und funktionalen Gestaltungsmöglichkeiten für neue Moleküle und Supramoleküle mit mechanischen Bindungen. Das nichtionische Wirt-Gast-System bietet Chancen zum detaillierten Studium molekularer Erkennungsvorgänge zwischen ungeladenen Molekülen als Vorstufen für neue Templatsynthesen. Die Anwendungsbreite dieses Systems dürfte im Vergleich zu der der geladenen Donor-Acceptor-Komplexe und der Koordinationskomplexe, deren Viologenbausteine zu unerwünschten Coulomb-Wechselwirkungen sowie Löslichkeitsproblemen führen

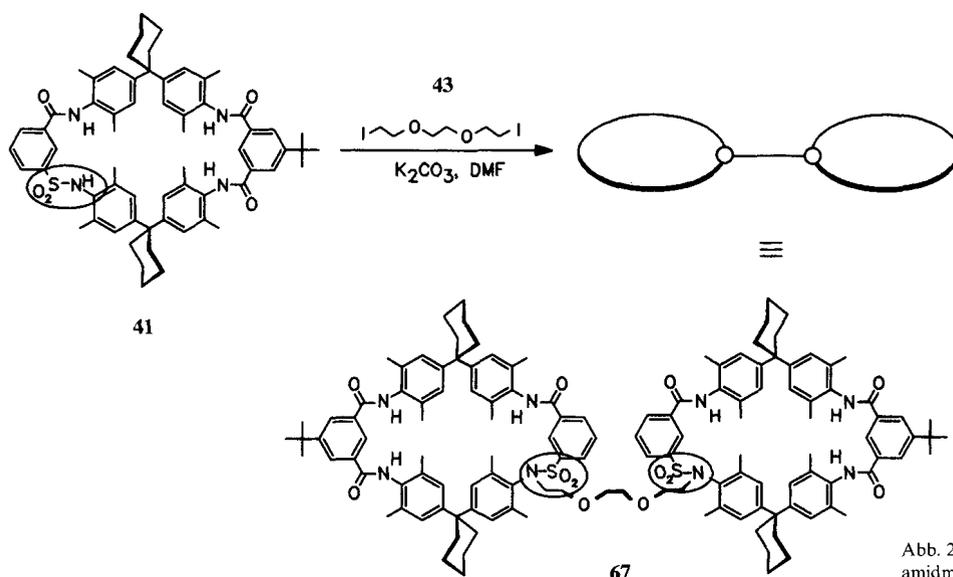


Abb. 29. Intermolekulare Verbrückung des Monosulfonamidmakrocyclus 41 führt zum Bismakrocyclus 67.

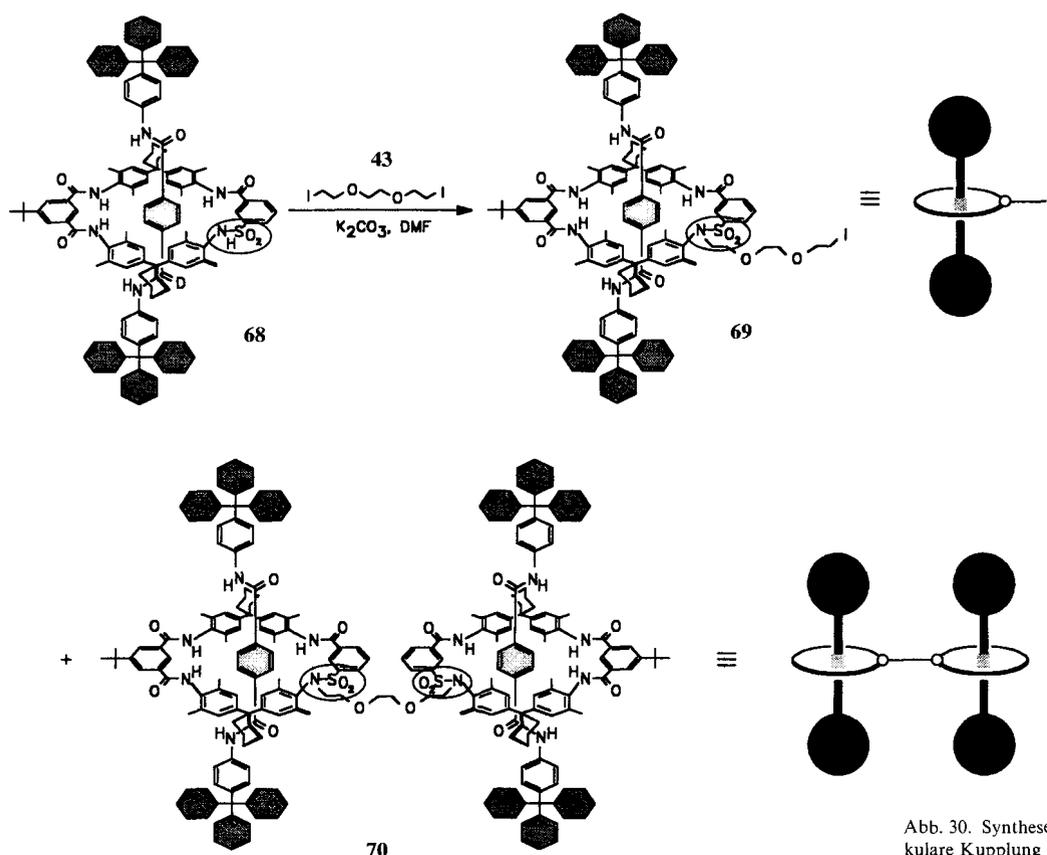


Abb. 30. Synthese des Bis[2]rotaxans 70 durch intermolekulare Kupplung des [2]Rotaxans 68 nach Vögtle et al.

können, wesentlich größer sein. Die hier gezeigten Variationen der simplen Säurechlorid- und Diamineinheiten beweisen, daß dieses System erstaunlich variabel gegen Strukturveränderungen ist, so daß auch in Zukunft zahlreiche neue amidverknüpfte Catenane und Rotaxane zu erwarten sind.

Der gezielte Einbau von Sulfonamidgruppen in amidverknüpfte Catenane und Rotaxane und die anschließende Substitution der Sulfonamidprotonen ermöglichen es, diese Verbindungen als Edukte in weiteren Reaktionen einzusetzen. Diese

Gruppen erfüllen den Wunsch nach einer gezielten Funktionalisierung, die nicht erst umständlich über Substituenten am mechanisch gebundenen Molekül eingeführt werden muß. So ergibt sich die Möglichkeit, präparative Chemie mit Catenanen und Rotaxanen durchzuführen und neue Topologien, die bisher nicht oder schwierig erhältlich waren, zu synthetisieren (vgl. Brezel 44).

An Anwendungen der mechanischen Bindungen von molekularen Schaltern<sup>[37]</sup> über Elektronentransfer<sup>[38]</sup> und Sensorbau-

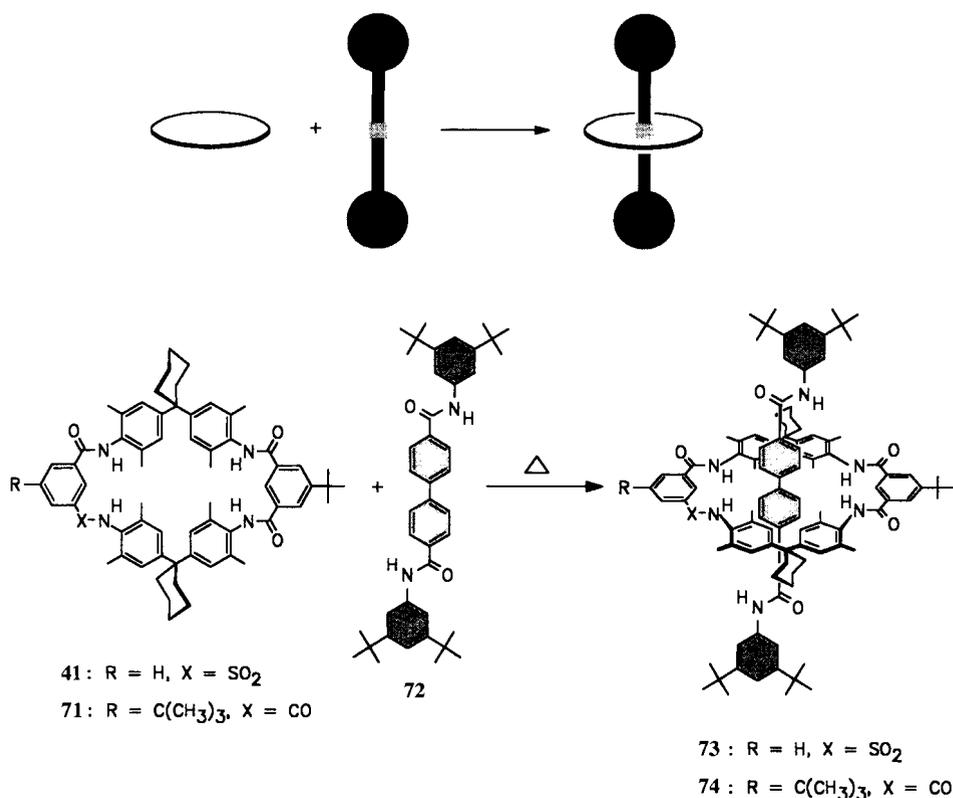


Abb. 31. Synthese der Rotaxane **73** und **74** durch Zusammenschmelzen der maßgeschneidert komplementären Bestandteile Rad **41** bzw. **71** und Achse **72**.

teile bis zum Einbau in Polymere<sup>[39]</sup> wird bereits intensiv gearbeitet. Das Mischen von Bauteilen der Amid-Strategie mit denen der Phenanthrolin-,<sup>[5, 40]</sup> Bipyridinium-,<sup>[6]</sup> Cyclodextrin-<sup>[41]</sup> und Palladium-Azaaren-Strategien<sup>[42]</sup> dürfte weitere originelle Struktur- und Funktionstypen hervorbringen.

Aus mechanistischer Sicht ist es interessant, den Einfluß der möglichen Wasserstoffbrücken auf den Templatmechanismus der amidverknüpften Catenane und Rotaxane zu untersuchen. Da Schwefel weniger elektronegativer als Sauerstoff ist, könnte

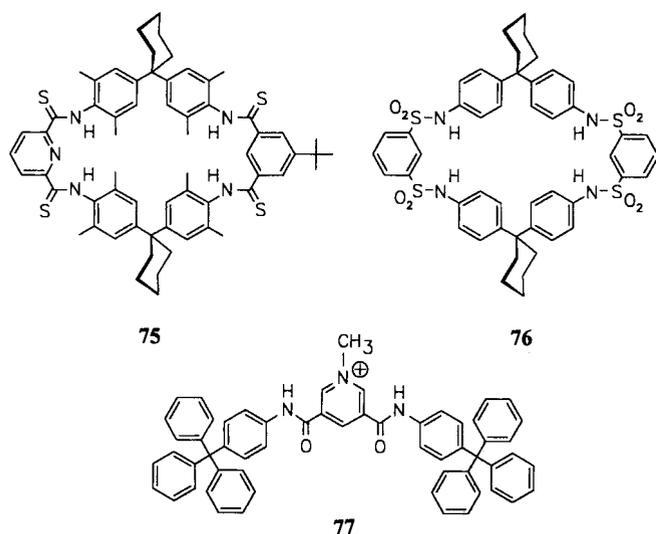


Abb. 32. Thioamidmakrocyclen **75** und Tetrasulfonamidmakrocyclen **76** als potentielle konkave Schablonen zum Durchfädeln geeigneter Achsenbauteile sowie die ionische Achse **77**.

man durch Verwendung des Thioamidmakrocyclen **75** (Abb. 32)<sup>[43]</sup> die möglichen Wasserstoffbrücken mit dem Gast schwächen. Durch Substitution der Sulfonamidprotonen des Tetrasulfonamidmakrocyclen **76**<sup>[44]</sup> mit z. B. Methylgruppen könnte man diese attraktiven Wechselwirkungen völlig unterdrücken.

Werden, etwa für Untersuchungen von Elektronentransferprozessen, Ladungen in bestimmten Molekülteilen benötigt, kann man diese ebenfalls gezielt einbauen. Durch Alkylierung von Pyridinstickstoffatomen (siehe methylierte Achse **77**<sup>[44]</sup>) ist es möglich, elektrische Ladungen in die amidverknüpften Catenane und Rotaxane zu integrieren.

Wegen der wachsenden Erfahrung mit molekularen Erkennungsprozessen und der immer empfindlicheren Analytik wird, unserer Ansicht nach, die Zahl der zufällig gefundenen und gezielt entworfenen Verbindungen mit mechanischen Bindungen in den nächsten Jahren stark zunehmen.<sup>[46]</sup> So könnten künftig auch Moleküle zugänglich sein, die sich analog dem Flagellatenmotor mit einem (lichtgetriebenen) Rotor fortbewegen, ebenso wie Verbindungen, die als molekulare Maschinen und Computer fungieren könnten.

*Fritz Vögtle dankt seinen Mitarbeitern Friedrich Ahuis, Sven Baumann, Stefan Braschohs, Thomas Dünnwald, Mirko Händel, Christiane Heim, Ralf Jäger, Stephan Meier, Stephan Ottens-Hildebrandt und Thomas Schmidt für ihr großes Geschick, ihren Enthusiasmus, ihre Geduld und ihre Diskussionsbereitschaft, die zu vielen neuen Ideen führte. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (DFG, Vo 145/47-1). Ralf Jäger dankt dem Graduiertenkolleg „Spektroskopie isolierter und kondensierter Moleküle“ der Universität Bonn für ein Stipendium.*

Eingegangen am 9. Juli 1996 [A 178]

- [1] a) J. Chen, C. A. Rauch, J. H. White, P. T. Englund, N. R. Cozzarelli, *Cell* **1995**, *80*, 61–69; b) J. Chen, P. T. Englund, N. R. Cozzarelli, *EMBO J.* **1995**, *14*, 6339–6347; c) D. E. Adams, E. M. Shekhtman, E. L. Zechiedrich, M. B. Schmid, N. R. Cozzarelli, *Cell* **1992**, *71*, 277–288.
- [2] a) C. Liang, K. Mişlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11189–11190; b) F. Takusagawa, S. Kamitori, *ibid.* **1996**, *118*, 8945–8946.
- [3] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum, Heidelberg, **1991**.
- [4] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, **1971**.
- [5] a) J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, C. Pascard, J. Guilhem, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 233–240; b) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319–327; c) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795–810.
- [6] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828.
- [7] a) R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 375–384; b) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469–475.
- [8] C. A. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 749–751; siehe auch C. A. Hunter, R. J. Shannon, *ibid.* **1996**, 1361–1362.
- [9] C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 101–109.

- [10] C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303–5311.
- [11] a) L. Wambach, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1483–1486; b) B. Dung, F. Vögtle, *J. Incl. Phenom.* **1988**, *6*, 429–442; c) J. Breitenbach, K. Rissanen, U. Wolf, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2323–2327; d) C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 542–563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 528–549.
- [12] a) F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1619–1622; b) S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, G. Brodesser, F. Vögtle in *Chemical Synthesis, Vol. E 320* (Hrsg.: C. Chatgililoglu, V. Snieckus), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 361–379.
- [13] a) S. Ottens-Hildebrandt, S. Meier, W. Schmidt, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1818–1821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1767–1770; b) F. Vögtle, R. Jäger, M. Händel, S. Ottens-Hildebrandt, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 225–232. c) Die Assoziationskonstante für den Komplex von **74** mit **49** haben wir in  $C_2D_2Cl_4$  zu  $66\text{ L mol}^{-1}$  bestimmt ( $^1H$ -NMR-Titration). Die Assoziationskonstante des Rades **74** mit dem Faden Bis-*N,N*-Methylphenylisophthaloylamid (Pseudorotaxan) ergab sich zu  $737\text{ L mol}^{-1}$ , was nahelegt, daß die Einlagerung des Gastes bevorzugt über das entsprechende Halbamid abläuft: S. Baumann, Dissertation, Universität Bonn, **1997**.
- [14] R. Jäger, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1995**.
- [15] C. A. Hunter, D. H. Purvis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 779–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 792–795.
- [16] F. J. Carver, C. A. Hunter, R. J. Shannon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1277–1280.
- [17] S. Ottens-Hildebrandt, M. Nieger, K. Rissanen, J. Rouvinen, S. Meier, G. Harder, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 777–778; vgl. H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, *ibid.* **1995**, 809–810.
- [18] F. Vögtle, T. Dünwald, T. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 451–460.
- [19] A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1324–1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1209–1212.
- [20] A. G. Johnston, D. A. Leigh, L. Nezhat, J. P. Smart, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1327–1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1212–1216.
- [21] D. A. Leigh, K. Moody, J. P. Smart, K. J. Watson, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 326–331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 306–310.
- [22] Y. Geerts, D. Muscat, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3425–3435.
- [23] A. Suzuki, T. Yanagi, M. Miyaura, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513–519.
- [24] S. Ottens-Hildebrandt, T. Schmidt, J. Harren, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1995**, 1855–1860.
- [25] D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 985–987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 930–931; b) K. Mislow, *Croat. Chem. Acta* **1996**, *69*, 485–511.
- [26] R. Jäger, T. Schmidt, D. Karbach, F. Vögtle, *Synlett* **1996**, 723–725.
- [27] S. Baumann, R. Jäger, F. Ahuis, B. Kray, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1997**, 761–766.
- [28] F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1995**, 739–743; vgl. L. F. Lindoy, *Nature* **1995**, *376*, 293–294.
- [29] F. Vögtle, R. Jäger, M. Händel, S. Ottens-Hildebrandt, W. Schmidt, *Synthesis* **1996**, 353–356.
- [30] R. Jäger, F. Vögtle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [31] F. Ahuis, S. Baumann, F. Vögtle, J. L. Sessler, *Liebigs Ann.* **1996**, 921–926.
- [32] F. Vögtle, T. Dünwald, M. Händel, R. Jäger, S. Meier, G. Harder, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 640–643.
- [33] Weitere [3]Rotaxane siehe: a) J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378–12384; b) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 747–749; c) J. S. Manka, D. S. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2440–2442; d) S. Anderson, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2075–2078; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1956–1959; e) H. Sleiman, P. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 715–716.
- [34] R. Jäger, M. Händel, J. Harren, K. Rissanen, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1996**, 1201–1207.
- [35] M. Händel, M. Plevoets, S. Gestermann, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, Nr. 11; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 11.
- [36] a) I. T. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 231–232; b) P. R. Ashton, M. Belohradsky, D. Philp, J. F. Stoddart, *ibid.* **1993**, 1269–1274.
- [37] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137.
- [38] A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8657–8663.
- [39] a) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, *356*, 325–327; *ibid.* **1993**, *364*, 516–518; b) G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 201–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 197–199; c) H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 852–874; d) M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 342–344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 309–311; e) I. Yamaguchi, K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1811–1812; f) M. B. Steinbrunn, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2274–2277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2139–2141; g) S. S. Zhu, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8713–8714; h) P. E. Mason, I. W. Parsons, M. S. Tolley, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2405–2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2238–2241; i) H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Progr. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843; j) J.-L. Weidmann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, Y. Geerts, D. Muscat, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1996**, 1243–1244.
- [40] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192–194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 189–192; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, P. Ceroni, V. Balzani, *ibid.* **1996**, *108*, 1190–1193 bzw. **1996**, *35*, 1119–1121; c) N. Sollaadié, J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1996**, *108*, 957–960 bzw. **1996**, *35*, 906–909; d) C. O. Dietrich-Buchecker, B. Frommberger, I. Luer, J.-P. Sauvage, F. Vögtle, *ibid.* **1993**, *105*, 1526–1529 bzw. **1993**, *32*, 1434–1437; e) R. F. Carina, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9110–9116.
- [41] a) H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1303–1304; b) R. Isnin, A. E. Kaifer, *ibid.* **1991**, *113*, 8188–8190; c) G. Wenz, E. van der Bey, L. Schmidt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 758–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 783–785; d) J. F. Stoddart, *ibid.* **1992**, *104*, 860–862 bzw. **1992**, *31*, 846–848; e) H. Ogino, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 683–688.
- [42] a) M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, *367*, 720–723; b) M. Fujita, F. Ibukuro, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4175–4176; c) M. Fujita, F. Ibukuro, H. Seki, O. Kamo, M. Imanari, K. Ogura, *ibid.* **1996**, *118*, 899–900.
- [43] S. Braschhofs, F. Vögtle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [44] C. Heim, F. Vögtle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [45] Kürzlich gelang uns die Enantiomeren-Trennung bei den topologisch chiralen Verbindungen **42** und **44** und den cycloenantiomeren Verbindungen **65** und **66**: C. Yamamoto, Y. Okamoto, T. Schmidt, R. Jäger, F. Vögtle, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [46] Anmerkung bei der Korrektur (25. März 1997): Inzwischen berichtete die Gruppe D. A. Leigh über die Synthese eines amidverknüpften [2]Rotaxans via Clipping-Prozeß: A. G. Johnston, D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, M. D. Deegan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10662.