

Reaktanten an den Gasstrom-Kohlenwasserstoffen]] $\times 100$; $S_{Ar} = [(\text{Anteil der Arene an den Produktkohlenwasserstoffen}) / (100 - (\text{Anteil der (des) Reaktanten an den Produktkohlenwasserstoffen}))] \times 100$; $Y_{Ar(C_2H_6)} = (X S_{Ar}) / 100$.

Eingegangen am 3. Dezember 1996 [Z 9849]

Stichworte: Arene · Cyclisierungen · Ethan · Heterogene Katalyse · Zeolith

- [1] M. Guisnet, N. S. Gnep, F. Alario, *Appl. Catal. A: Gen.* **1992**, *89*, 1–30.
- [2] Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1992**, *34*, 179–226.
- [3] G. Giannetto, R. Monque, R. Galliasso, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, *36*, 271–304.
- [4] M. S. Scurrrell, *Appl. Catal.* **1987**, *32*, 1–22.
- [5] T. Inui, Y. Makino, F. Okazumi, S. Nagano, A. Miyamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 647–652.
- [6] M. S. Scurrrell, *Appl. Catal.* **1988**, *41*, 89–98.
- [7] M. Guisnet, N. S. Gnep, D. Aittaleb, Y. J. Doyemet, *Appl. Catal. A: Gen.* **1992**, *87*, 255–270.
- [8] P. Schulz, M. Baerns, *Appl. Catal.* **1991**, *78*, 15–29.
- [9] Y. Ono, H. Nakatani, H. Kitagawa, E. Suzuki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *44*, 279.
- [10] D. B. Lukynov, *J. Catal.* **1994**, *147*, 494–499.
- [11] D. B. Lukynov, *J. Catal.* **1994**, *145*, 54–57.
- [12] C. R. Bayense, A. J. H. P. van der Pol, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal.* **1991**, *72*, 81–98.
- [13] P. Meriaudeau, C. Naccache, *J. Mol. Catal.* **1991**, *59*, L31–L38.
- [14] G. Buckles, G. J. Hutchings, C. D. Williams, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 89–94.
- [15] B. S. Kwak, W. M. H. Sachter, *J. Catal.* **1994**, *145*, 456–463.
- [16] O. P. Keipert, D. Wolf, P. Schulz, M. Baerns, *Appl. Catal. A: Gen.* **1995**, *131*, 347–365.
- [17] E. Iglesia, J. E. Baumgartner, G. L. Price, *J. Catal.* **1992**, *134*, 549–571.
- [18] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2104–2106; *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 391–396.
- [19] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, S. A. R. Mulla, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 721–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 665–666.
- [20] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, C. Sivadinarayana, M. Guisnet, *J. Catal.* **1996**, *158*, 23–33.
- [21] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, C. Sivadinarayana, P. Devadas, S. D. Sansare, M. Guisnet, *J. Catal.* **1996**, *158*, 34–50.

Effiziente Synthese von [2]-Catenanen durch intramolekulare Olefinmetathese**

Bernhard Mohr, Marcus Weck, Jean-Pierre Sauvage* und Robert H. Grubbs*

Die Entwicklung effizienter Konzepte zur Synthese ineinander verschlungener molekularer Ringe, Catenane, ist eine große Herausforderung in der präparativen Organischen Chemie,^[1] insbesondere im Hinblick auf die Bedeutung dieser Verbindungen für die Struktur der DNA und verwandter, biologisch relevanter Moleküle.^[2] Basierend auf den Pionierarbeiten von Schill und Wasserman^[3] wurden Templatstrategien entwickelt,

die auf Übergangsmetallkomplexen,^[4, 5] π -Donor-Acceptor-Wechselwirkungen,^[6] und Wasserstoffbrückenbindungen^[7] basieren. Damit wurde der Zugang zu Catenanen nicht nur wesentlich vereinfacht, sondern sie konnten zudem auch mit zahlreichen funktionellen Gruppen versehen werden. Trotzdem ist der Cyclisierungsschritt in den meisten Fällen auf die Bildung von Ether- und Amidbindungen oder von quartären Ammoniumsalzen auf intermolekularem Weg beschränkt.

Die Ringschluß-Olefinmetathese (Ring-Closing Metathesis, RCM) hat sich als Methode zur Synthese von Makrocyclen unter intramolekularer Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen etabliert.^[8, 9] Der Rutheniumkatalysator **1** (Cy = Cyclohexyl) ist aufgrund seiner hohen Metatheseaktivität und Toleranz gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen besonders effizient in diesen Reaktionen.^[8, 10] Während RCM anfänglich nur für die Synthese kleiner – fünf- bis achtgliedriger – Ringe Verwendung fand^[11] konnte diese Methode mittlerweile auch auf Makrocyclen erweitert werden, die bis zu 38 Ringatome enthalten.^[12]

Das hier vorgestellte Konzept zur Synthese von [2]-Catenanen basiert auf der Kombination der Templatstrategie von Sauvage^[4] und RCM, wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die

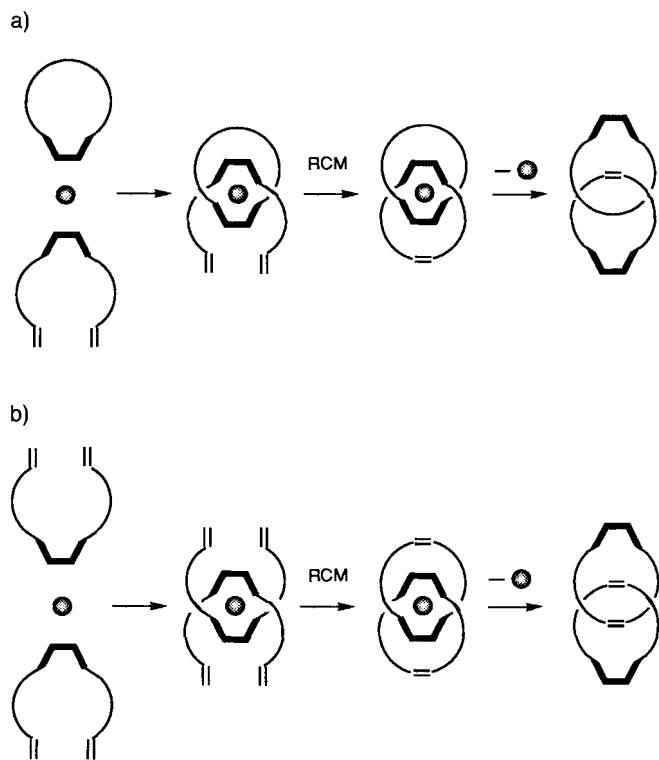
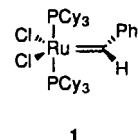


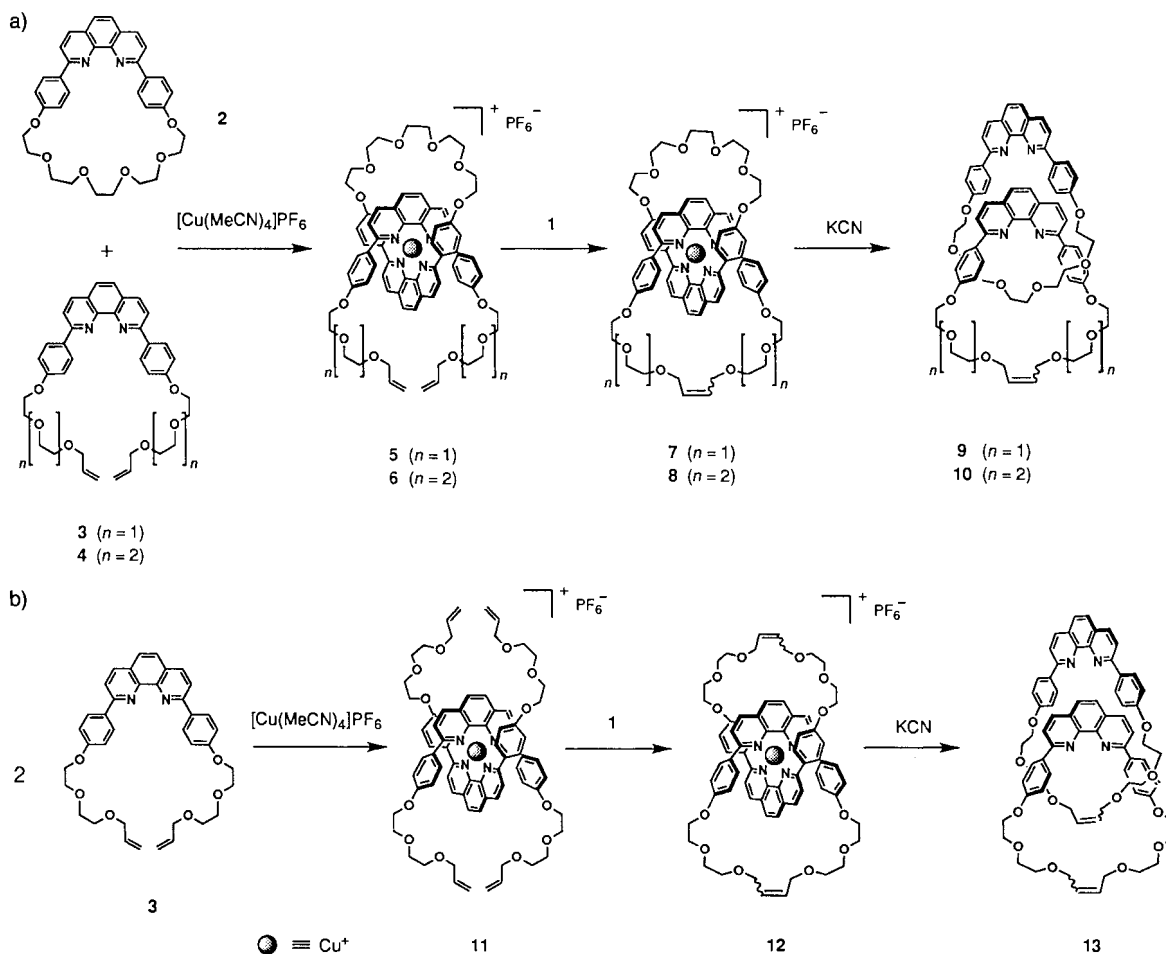
Abb. 1. Schematische Darstellung der Synthese von [2]-Catenanen durch Kombination dreidimensionaler Templateffekte und Ringschluß-Olefinmetathese: a) durch Bildung eines aufgefädelten Komplexes mit anschließendem Ringschluß und Demetallierung; b) durch Bildung eines zweifach offenkettigen Komplexes und anschließendem doppeltem Ringschluß und Demetallierung. Der schwarze Kreis repräsentiert das Übergangsmetallatom.

molekularen Bausteine zur Realisierung dieses Konzeptes bestehen aus dem 30gliedrigen Makrocyclen **2**, der 2,9-Biphenyl-1,10-phenanthrolin (dpp) als zweizähligen Chelatliganden einschließt und den acyclischen Liganden **3** und **4**, bei denen die dpp-Einheit symmetrisch von Ethylenoxid-Gruppen mit endständigen Olefineinheiten substituiert ist (Schema 1a).^[13] Die aufgefädelten Komplexe **5** und **6** bilden sich durch Reaktion

[*] Dr. J.-P. Sauvage, Dr. B. Mohr
Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, URA 422 au CNRS
Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 388-607-312
E-mail: sauvage@chimie-u-strasbg.fr

Prof. R. H. Grubbs, Dipl.-Chem. M. Weck
Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis
Division of Chemistry and Chemical Engineering
California Institute of Technology
Pasadena, CA 91125 (USA)
Telefax: Int. + 818/564-9297
E-mail: RHG@starbase1.caltech.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft durch ein Postdoktoranden-Stipendium und von der United States Air Force gefördert.



Schema 1. Synthese der [2]-Catenanen **9**, **10** und **13**: a) durch Ringschlußreaktion der aufgefädelten Komplexe **5** und **6** unter Bildung eines 32- bzw. 38gliedrigen Ringes und anschließender Demetallierung; b) durch doppelte Ringschlußreaktion des offenkettigen Komplexes **11** unter Bildung von zwei 32-gliedrigen Ringen und anschließende Demetallierung.

des Macrocyclus **2** mit einer stöchiometrischen Menge an $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ und anschließender Umsetzung mit den Diolefinliganden **3** bzw. **4** in quantitativen Ausbeuten. In analoger Weise wurde der offenkettige Komplex **11** durch Reaktion von zwei Moläquivalenten **3** mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ erhalten (Schema 1b). Aus den Komplexen **5**, **6** und **11** wurden dann in einer durch **1** katalysierten intramolekularen RCM die [2]-Catenane **7**, **8** und **12** unter Bildung 32- (**7**, **12**) und 38gliedriger Ringe (**8**) synthetisiert. Die zweifache RCM von **11** führte ausschließlich zum Catenankomplex **12**, der theoretisch ebenfalls denkbare verdrehte Komplex (durch eine gekreuzte intramolekulare Reaktion der beiden Liganden unter Bildung eines 64gliedrigen Ringes) wurde nicht gebildet, wie durch ^1H -NMR-Spektroskopie, FAB-Massenspektrometrie (FAB = Fast Atom Bombardment) und anhand der Struktur der demetallierten Verbindung eindeutig nachgewiesen werden konnte. Die bei diesen Cyclisierungen erzielten Ausbeuten (Tabelle 1) übertreffen die der Synthesen der meisten anderen

Macrocyklen, bei denen Wasserstoffbrückenbindungen, konformative Spannungen und Templateffekte eingesetzt wurden, um die RCM zu begünstigen.^[8, 12, 14] Diese bemerkenswerte Effizienz könnte auf einer Vororientierung der Olefine beruhen, bedingt durch eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen und der Phenanthrolineinheit^[15] in Kombination mit der konformativen Fixierung des Phenylrings.^[16] Diese Annahme stützt sich auch auf die ausschließliche Bildung des Catenankomplexes in der RCM von **11** und die Beobachtung, daß der Ringschluß der freien Liganden **3** und **4** in deutlich geringeren Ausbeuten (73%) abläuft. Das *trans/cis*-Verhältnis der gebildeten Doppelbindung konnte durch die Integration der ^1H -NMR-Signale der isomeren Olefinprotonen bestimmt werden, die unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. In allen Fällen bildet sich die Doppelbindung bevorzugt in der thermodynamisch begünstigten *trans*-Konfiguration (Tabelle 1).

Die Demetallierung der [2]-Catenane **7**, **8** und **12** mit Kaliumcyanid in wäßriger Acetonitrillösung führte in guten Ausbeuten zu den [2]-Catenanen **9**, **10** und **13** (Schema 1, Tabelle 1). Die Struktur dieser Verbindungen wurde durch FAB-Massenspektrometrie bestätigt, wie am Beispiel des Catenanen **13** in Abbildung 2 gezeigt. Das FAB-Massenspektrum von **13** zeigt ein für ineinander verschlungene molekulare Ringe charakteristisches Fragmentierungsmuster, insbesondere die Abwesenheit von Signalen im Bereich zwischen dem Molekülion und den individuellen Macrocyklen ist typisch.^[17] Das Massenspektrum des Catenanen **13** liefert somit auch einen zusätzlichen Beweis für

Tabelle 1. Ergebnisse der Ringschluß-Olefinmetathese und der Demetallierung.

Catenat	Ausb. [%] [a]	<i>trans/cis</i> [b]	Catenand	Ausb. [%] [a]
7	92	97/3	9	92
8	88	95/5	10	93
12	92	98/2	13	90

[a] Isolierte Ausbeuten. [b] ^1H -NMR-spektroskopisch durch Integration der isomeren Olefinprotonen bestimmt.

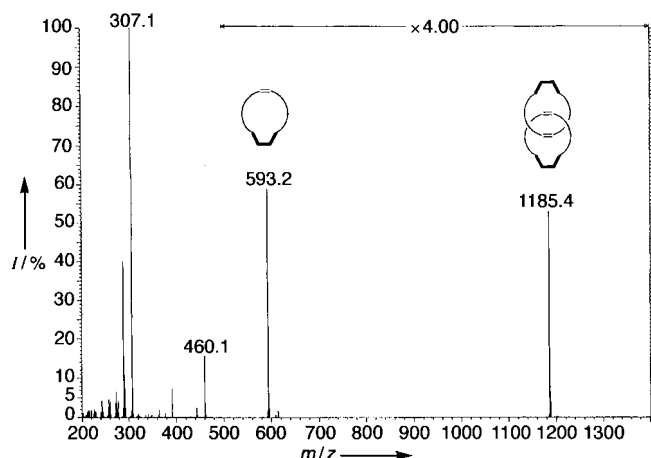


Abb. 2. Positiv-FAB-Massenspektrum des Catenands **13** mit *para*-Nitrobenzylalkohol als Matrix (abgebildet ist der m/z -Bereich von 200 bis 1400; die Signale bei m/z 307.1 und m/z 460.1 stammen von *para*-Nitrobenzylalkohol). Das Signal bei m/z 1185.2 stammt vom Ion [Catenand – H^+], das Signal bei m/z 593.2 vom Ion [32gliedriger Makrocyclen – H^+]. Die Abwesenheit von Signalen im Bereich zwischen dem Molekül und den individuellen Makrocyclen ist charakteristisch für Catenane [16]. I = Intensität.

die ausschließliche Bildung des Catenats **12** beim Ringschluß.

[2]-Catenane konnten auf einfache Weise und in sehr guten Ausbeuten durch intramolekulare Olefinmetathese hergestellt werden. Diese Methode stellt ein universell verwendbares Werkzeug zur effizienten Synthese von $[n]$ -Catenanen, molekularen Knoten und topologisch verwandten Systemen zur Verfügung.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Ruthenium-katalysierte Ringschlußmetathese: Unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser werden 5 Mol-% des Katalysators **1** in Dichlormethan zu einer 0.01 M Lösung des Diolefins (typischerweise 200 bis 900 mg) in Dichlormethan gegeben. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird nochmals die gleiche Menge an Katalysator zugesetzt und weitere 6 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch wiederholte Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 96/4 v/v) gereinigt. Die [2]-Catenane werden als burgunderfarbene Feststoffe erhalten. Alle Verbindungen wurden durch NMR-Spektroskopie, FAB-Massenspektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert.

Eingegangen am 23. Dezember 1996 [Z 9924]

Stichworte: Catenane · Cyclisierungen · Metathese · Ruthenium · Templatsynthesen

- b) D. B. Amabilino, P.-L. Anelli, P. R. Aston, G. R. Brown, E. Cordova, L. A. Godinez, W. Hayes, A. E. Kaifer, D. Philip, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, M. S. Tolley, D. J. Williams, F. J. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11 142.
- [7] a) F. Vögtle, S. Meier, S. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1619; b) F. Vögtle, T. Dünwald, T. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 451; c) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303; d) A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1209.
- [8] Kürzlich erschienene Übersichtsartikel zur Ringschluß-Olefinmetathese a) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446; b) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833.
- [9] Frühe Versuche zur Synthese von Catenanen mit RCM: a) R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2132; b) D. A. Ben-Efraim, C. Batich, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2133.
- [10] a) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100; b) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039.
- [11] a) G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426; b) M. D. E. Forbes, J. T. Patton, T. L. Myers, H. D. Maynard, D. W. Smith, G. R. Schulz, K. B. Wagener, *ibid.* **1992**, *114*, 10978; c) S. J. Miller, S. H. Kim, Z. R. Chen, R. H. Grubbs, *ibid.* **1995**, *117*, 2108.
- [12] a) S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9606; b) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3942; c) T. D. Clark, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12 364; d) B. König, C. Horn, *Synlett* **1996**, 1013; e) A. Fürstner, N. Kindler, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *27*, 7005; f) P. Bertinato, E. J. Sorensen, D. Meng, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8000; g) Z. Xu, C. H. Johannes, S. S. Salman, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10 926; h) K. C. Nicolaou, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, Z. Yang, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2399.
- [13] Synthese des Makrocyclen **2**: C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 503; Die acyclischen Liganden **3** und **4** wurden durch die Umsetzung von dpp mit 2-(2-Chlorethoxy)ethanol/ Na_2CO_3 , bzw. 2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethanol/ Na_2CO_3 in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und anschließende Alkylierung mit Allylbromid/ NaH in DMF synthetisiert.
- [14] M. J. Marsella, H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [15] a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311; b) Eine umfangreiche Beschreibung von π -Donor/ π -Acceptor-Wechselwirkungen in verwandten supramolekularen Systemen wird auch in Lit. [1 d] gegeben.
- [16] Diese Fixierung des Phenylrings (π -Donor) durch elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Phenanthrolin-System (π -Acceptor) ist aus den Einkristallstrukturanalysen strukturell ähnlicher [2]Catenate bekannt: a) M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, G. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 44; b) C. O. Dietrich-Buchecker, G. Guilhem, J.-M. Kern, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3498.
- [17] C. O. Dietrich-Buchecker, E. Leize, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, A. Van Dorssael, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2257, zit. Lit.

Azofarbstoff-Rotaxane**

Sally Anderson,* Tim D. W. Claridge und Harry L. Anderson*

Azofarbstoffe bilden die größte und kommerziell wichtigste Klasse synthetischer Farbstoffe.^[1] Durch die Wechselwirkung mit Cyclodextrinen (CD) kann ihre Stabilität, Löslichkeit und Aggregation kontrolliert werden.^[2] Durch Rotaxanbildung können diese labilen Verbindungen zu stabilen, eingekapselten Chromophoren umgesetzt werden, wobei der Farbstoff innerhalb des CD-Hohlraums dauerhaft geschützt ist. Rotaxane die-

[*] Dr. S. Anderson, Dr. H. L. Anderson, Dr. T. D. W. Claridge
University of Oxford, Dyson Perrins Laboratory South Parks Road
Oxford OX1 3QY (Großbritannien)
Telefax: Int. +1865/275674
E-mail: harry.anderson@dyson.ox.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council und der Nuffield Foundation (Award to Newly Appointed Science Lecturers) unterstützt. S. A. dankt dem Trinity College Cambridge für ein Forschungsstipendium.