

freiem DMF (10 mL) zu und rührte 30 min bei Raumtemperatur. Filtration und Flash-Chromatographie an Silicagel (4 × 15-cm-Säule) mit 250 mL Benzol/EtOAc (4/1) lieferten 600 mg (64%) **3**; Schmp. 203 °C (Zersetzung); $[\alpha]_D^{20} = +70.1$ ($c = 0.36$ in THF); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , relevante Daten): $\delta = 3.11$ (d, 1H, 2-H), 3.32 (d, 1H, 3-H), 3.56 und 4.24 (2 × d, 2H, 6-H₂), 3.64 (d, 1H, 4-H), 3.93 (m, 1H, 5-H), 5.16 (s, 1H, 1-H), $J(1,2)$, $J(3,4) = 0$, $J(2,3) = 3.7$, $J(4,5) = 11.5$ Hz; MS: M^+ nicht detektierbar; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{132}\text{O}_{24}\text{Si}_6$: C 55.78, H 8.58; gef.: C 55.55, H 8.68.

4: Zu einer Lösung von **3** (1.0 g, 0.65 mmol) in wasserfreiem THF wurden unter N_2 4.6 mL einer 1 M Lösung von Bu_4NF in THF gegeben und das Gemisch 4 h bei 40 °C gerührt. Eindampfen im Vakuum, Zugabe von Methanol (10 mL) und Stehen der Lösung bei 4–6 °C lieferte einen Niederschlag: 511 mg (92%) **4**; Schmp. 166 °C (Zersetzung); $[\alpha]_D^{20} = +83.6$ ($c = 0.34$ in DMSO); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$): $\delta = 3.40$ (d, 1H, 2-H), 3.67 (d, 1H, 3-H), 4.10 (m, 1H, 5-H), 4.30 (m, 2H, 6-H₂), 4.47 (d, 1H, 4-H), 5.57 (s, 1H, 1-H), $J(1,2)$, $J(3,4) = 0$, $J(2,3) = 3.5$, $J(4,5) = 11.6$ Hz; FAB-MS: m/z : 865 $[M^+]$.

1: Eine Lösung von **4** (1.0 g, 1.14 mmol) in destilliertem Wasser (250 mL) wurde 5 d unter Rückfluß erhitzt. Eindampfen im Vakuum und Chromatographie des Rückstandes mit einer Umkehrphasen-Säule (Merck Lobar, Größe C) mit Wasser lieferte 765 mg (68%) **1**; Schmp. 215 °C (Zersetzung); $[\alpha]_D^{20} = +70.5$ ($c = 0.3$ in H_2O); $^1\text{H-NMR}$ (800 MHz, D_2O [14], 30 °C): $\delta = 3.91$ (dd, 1H, 6-H₂), 4.00 (m, 2H, 2-H, 6-H₂), 4.03 (dd, 1H, 3-H), 4.14 (dd, 1H, 4-H), 4.44 (sext., 1H, 5-H), 4.95 (d, 1H, 1-H), $J(1,2) = 4.73$, $J(2,3) = 8.19$, $J(3,4) = 3.71$, $J(4,5) = 5.32$, $J(5,6a) = 3.60$, $J(5,6b) = 3.46$, $J(6,6) = 12.42$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, D_2O [14], 30 °C): $\delta = 63.05$ (C-6), 71.98 (C-3), 73.26 (C-2), 76.07 (C-5), 79.65 (C-4), 105.53 (C-1); FAB-MS: m/z : 973 $[M + H^+]$, 995 $[M + Na^+]$.

Eingegangen am 19. Februar 1997 [Z10139]

Stichworte: α -Cycloaltrin · Cyclodextrine · Macrocyklen · Molecular Modeling

- [1] a) J. Szejtli, *Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes*, Académiai Kiadó, Budapest, 1982; b) *Trends in Cyclodextrins and Derivatives* (Hrsg.: D. Duchêne), Edition de la Santé, Paris, 1991; c) G. Wenz, *Angew. Chem.* 1994, 106, 851–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 803–822; d) *Proceedings of the 8th International Symposium on Cyclodextrins* (Hrsg.: J. Szejtli, L. Szenté), Kluwer, Dordrecht, 1996, S. 1–680.
- [2] Übersichtsartikel: F. W. Lichtenthaler, S. Immel, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1996, 25, 3–16.
- [3] a) M. Kawamura, T. Uchiyama, T. Kuramoto, Y. Tamura, K. Mizutani, *Carbohydr. Res.* 1989, 192, 83–90; b) M. Sawada, T. Tanaka, Y. Takai, T. Hanafusa, T. Taniguchi, M. Kawamura, T. Uchiyama, *ibid.* 1991, 217, 7–17. c) Die vom Inulin abgeleiteten Cyclofructine, aufgebaut aus sechs bis acht $\beta(1 \rightarrow 2)$ -verknüpften Fructofuranose-Einheiten, sind scheibenförmige Moleküle ohne durchgehende Cavität [3d] und können daher keine Gastmoleküle einlagern; wegen ihrer Kronenetherstruktur haben sie jedoch Kationenbindungseigenschaften [3b]; d) S. Immel, F. W. Lichtenthaler, *Liebigs Ann.* 1996, 39–44.
- [4] M. Mori, Y. Ito, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* 1989, 192, 131–146; M. Mori, Y. Ito, J. Izawa, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 3191–3194.
- [5] M. Nishizawa, H. Imagawa, Y. Kan, H. Yamada, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 5551–5554; *Chem. Pharm. Bull.* 1994, 42, 1356–1365.
- [6] P. R. Ashton, C. L. Brown, S. Menzer, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 580–591.
- [7] F. W. Lichtenthaler, S. Immel, *Tetrahedron: Asymmetry* 1994, 5, 2045–2060.
- [8] a) S. J. Angyal, *Aust. J. Chem.* 1968, 21, 2737–2746; b) S. J. Angyal, V. A. Pickles, *ibid.* 1972, 25, 1695–1710.
- [9] K. Takeo, K. Uemura, H. Mitoh, *J. Carbohydr. Chem.* 1988, 7, 293–303.
- [10] K. Fujita, H. Shimada, K. Ohta, Y. Nogami, K. Nasu, T. Koga, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1783–1784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1621–1622.
- [11] a) Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{30} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 1351.18$, hexagonal, Raumgruppe $P6_3$, $a = b = 17.241(3)$, $c = 13.323(2)$ Å, $V = 3430(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.268$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.115$ mm⁻¹, Kristallabmessungen $0.5 \times 0.15 \times 0.125$ mm, $T = 293$ K. Von 12 711 Reflexen, gemessen auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), waren 2253 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0284$). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden (SHELXS-86) und nachfolgende Fourier-Differenz-Synthese gelöst und gegen F^2 mit dem Voller-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (SHELXL-93) verfeinert. $R(F) = 0.0568$ für 2036 Reflexe mit $I \geq 2\sigma I$, $wR(F^2) = 0.1604$ für alle 2253 Reflexe ($w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0.1189 P)^2 + 0.57 P)$; $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$). Alle Nichtwasserstoffatome (außer dem Sauerstoffatom eines Solvat-Wassermoleküls) wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome am Cycloaltrinskelett wurden mit dem 1.2 U_{eq} -Wert des entsprechenden gebundenen Atoms in berechnete Positionen platziert. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 196“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.ac.uk).

- [12] a) Die Farbgraphiken (Abb. 1) sowie die Kontaktflächen der Moleküle (Abb. 2, 3) wurden mit dem Programm MOLCAD und dessen Option zum Texture Mapping erstellt: J. Brickmann, *MOLCAD—MOLEcular Computer Aided Design*, Technische Hochschule Darmstadt, 1992. Der Hauptteil dieses Programms ist im SYBYL-Programmpaket (TRIPOS Assoc., St. Louis (USA)) enthalten. Für Einzelheiten siehe J. Brickmann, *J. Chim. Phys.* 1992, 89, 1709–1721; b) „Interactive Visualization of Molecular Scenarios with MOLCAD/SYBYL“: J. Brickmann, T. Goetze, W. Heiden, G. Moeckel, S. Reiling, H. Vollhardt, C.-D. Zachmann in *Insight and Innovation in Data Visualization* (Hrsg.: J. E. Bowie), Manning, Greenwich, 1994, S. 83–97.
- [13] Die Anordnung der primären 6-OH-Gruppen in Relation zum pyranoiden Ring wird durch die exocyclischen Torsionswinkel O5–C5–C6–O6 (ω) und C4–C5–C6–O6 definiert; gewöhnlich sind die *gg*- und *gt*-Anordnungen bevorzugt, wobei der erste Buchstabe für die *gauche*-Beziehung von O6 zum pyranoiden Ringsauerstoffatom steht, der zweite für die von O6 zu C4.
- [14] Die 800-MHz- ^1H - und 200-MHz- ^{13}C -Spektren von **1** wurden an der Large Scale Facility for Biomolecular NMR in Frankfurt gemessen. Wir danken Prof. Dr. C. Griesinger und Dr. H. Schwalbe für ihre Unterstützung.
- [15] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. De Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron* 1980, 36, 2783–2792.
- [16] Hochtemperatur-Annealing (HTA)-Rechnungen wurden mit einem speziell für Kohlenhydrate adaptierten Kraftfeldprogramm durchgeführt, wobei der Verlet-Integrator im MD-Simulationsprogramm CHARMM [17] mit 1-fs-Zeitstufen bei konstanter Temperatur und einer Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 1$ verwendet wurde. Aus den MD-Trajektorien bei 1200 K (4059 ps) ließ man nach jeweils 1000 fs das entsprechende Konformer mit einer Geschwindigkeit von 10 K fs auf 300 K abkühlen, hielt es dort weitere 1100 fs und minimierte es durch einen hierfür adaptierten Newton-Raphson-Algorithmus des CHARMM-22-Programmpaketes mit einem Konvergenzkriterium von 10^{-7} kcal mol⁻¹ vollständig bezüglich der Energie. Für **1** wurden insgesamt 2736 (67%) unterschiedliche Konformere, die 16416 Altrose-Einheiten entsprechen, in die Geometrieanalyse eingebracht.
- [17] Für die MD-Simulationen wurde das CHARMM-Kraftfeld verwendet, wobei **1** im Zentrum eines an den Ecken gekappten Oktaeders ($V \approx 16400$ Å³) angeordnet und der verbleibende freie Raum mit Wassermolekülen gefüllt wurde.
- [18] Zur Bezeichnung der Konformationen siehe die Empfehlungen der IUPAC-IUB in *Pure Appl. Chem.* 1981, 53, 190–195; *Carbohydr. Res.* 1997, 297, 20–21.

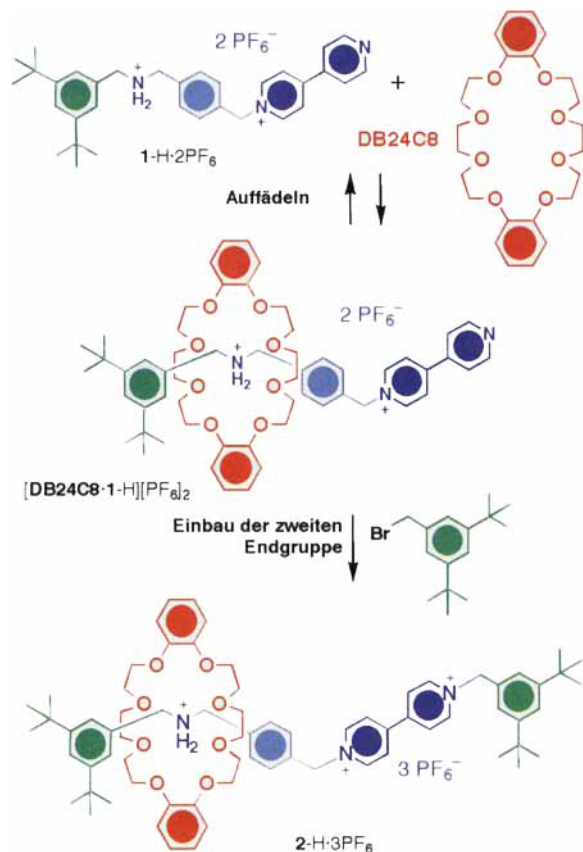
Selbstaufbau eines schaltbaren [2]Rotaxans**

M.-Victoria Martínez-Díaz, Neil Spencer und J. Fraser Stoddart*

Catenane und Rotaxane sind molekulare Verbindungen,^[1] die infolge der Bewegungsmöglichkeiten ihrer ring- und hantelförmigen Bestandteile eine Vielzahl von Anwendungen denkbar erscheinen lassen. Zuerst galt es zu lernen, wie man einfache Rotaxane herstellt,^[2] dann waren entartete Rotaxane mit Charakteristika eines molekularen Shuttles das Ziel^[3] und schließlich nicht-entartete Rotaxane, deren dynamische Eigenschaften sich – im Sinne eines molekularen Schalters – durch externe chemische, elektrochemische oder photochemische Reize gezielt ansprechen lassen.^[4] Unserer Kenntnis nach wurde bisher kein asymmetrisch gebautes [2]Rotaxan beschrieben, das zwar zwei Bindungsstellen hat, aber hinsichtlich der Verknüpfung von ring- und hantelförmigem Bestandteil eine 100%ige Selektivität zugunsten einer Bindungsstelle zeigt. Wir beschreiben hier den Selbstaufbau eines [2]Rotaxans mit zwei sehr verschiedenen kationischen Bindungsstellen innerhalb seiner hantelförmigen Komponente, einem Dialkylammoniumzentrum und einer Bipyridiniumeinheit; diese beiden Bindungsstellen zeigen unter-

[*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. M.-V. Martínez-Díaz, Dr. N. Spencer
School of Chemistry, University of Birmingham Edgbaston
Birmingham B152TT (Großbritannien)
Telefax: Int. +121/414-3531

[**] Diese Arbeit wurde vom spanischen Ministerio de Educación y Ciencia (Postdoc-Stipendium für M.-V.M.-D.) und vom britischen Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert. Wir danken P. R. Ashton für die massenspektrometrischen Messungen.



Schema 1. Selbstaufbau des [2]Rotaxans $2\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$: Auffädeln und anschließender Einbau einer zweiten blockierenden Endgruppe (eines „Stoppers“).

schiedliche Affinität^[5] für Dibenzo[24]krone-8 **DB24C8**, den ringförmigen Bestandteil des [2]Rotaxans. Wir beschreiben auch die pH-kontrollierte Verschiebung des **DB24C8**-Rings zwischen den beiden sehr unterschiedlichen Erkennungsstellen, den beiden Stationen dieses einfachen molekularen Shuttles.

Das [2]Rotaxan $2\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ wurde nach dem Prinzip des templatgesteuerten Auffädelns^[6] synthetisiert (Schema 1). Zuerst wurde in Lösung aus **DB24C8** und $1\text{-H} \cdot 2\text{PF}_6$,^[9] das bereits das Ammoniumzentrum und eine blockierende Endgruppe (3,5-Di-*tert*-butylbenzyl) enthält, um ein Abgleiten des Rings zu verhindern, das Pseudorotaxan^[7, 8] $[\text{DB24C8} \cdot 1\text{-H}] [\text{PF}_6]_2$ aufgebaut. Anschließend wird der zweite „Stopper“ durch Reaktion mit 3,5-Di-*tert*-butylbenzylbromid eingeführt und so die dikationische Bipyridiniumeinheit erzeugt sowie die hantelförmige Komponente fertiggestellt.^[10]

Das in CD_3COCD_3 bei 20 °C aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von $2\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ zeigt Signale, die auf die Bildung eines [2]Rotaxans hinweisen. Das Spektrum (Abb. 1 b) beweist, daß der **DB24C8**-Ring ausschließlich an das Dialkylammoniumzentrum bindet, denn es zeigt die charakteristische Resonanz bei $\delta = 4.87 - 4.85$ für die vier CH_2 -Protonen in Nachbarsstellung zur NH_2^+ -Gruppe. Diese Signale erfahren eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta \approx 0.2$ bei der Verknüpfung mit **DB24C8** [vgl. das ^1H -NMR-Spektrum der hantelförmigen Verbindung $3\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ (Abb. 1 a) mit dem des [2]Rotaxans $2\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ (Abb. 1 b)]. Diese selektive Bindung wurde durch eindimensionale ^1H -NMR-NOE-Experimente (Doppelpuls-Feldgradienten-Spin-echo-Experimente, GOESY=gradientenverstärkte Kern-Overhauser-Effekt-Spektroskopie), die bei 400 MHz und Raumtemperatur^[11] aufgenommen wurden, bestätigt. Selektive Einstrahlung auf diejenigen Protonen (C) des *p*-Xylyl-Spacers, die dem NH_2^+ -Zentrum am nächsten sind, ergab nicht nur die

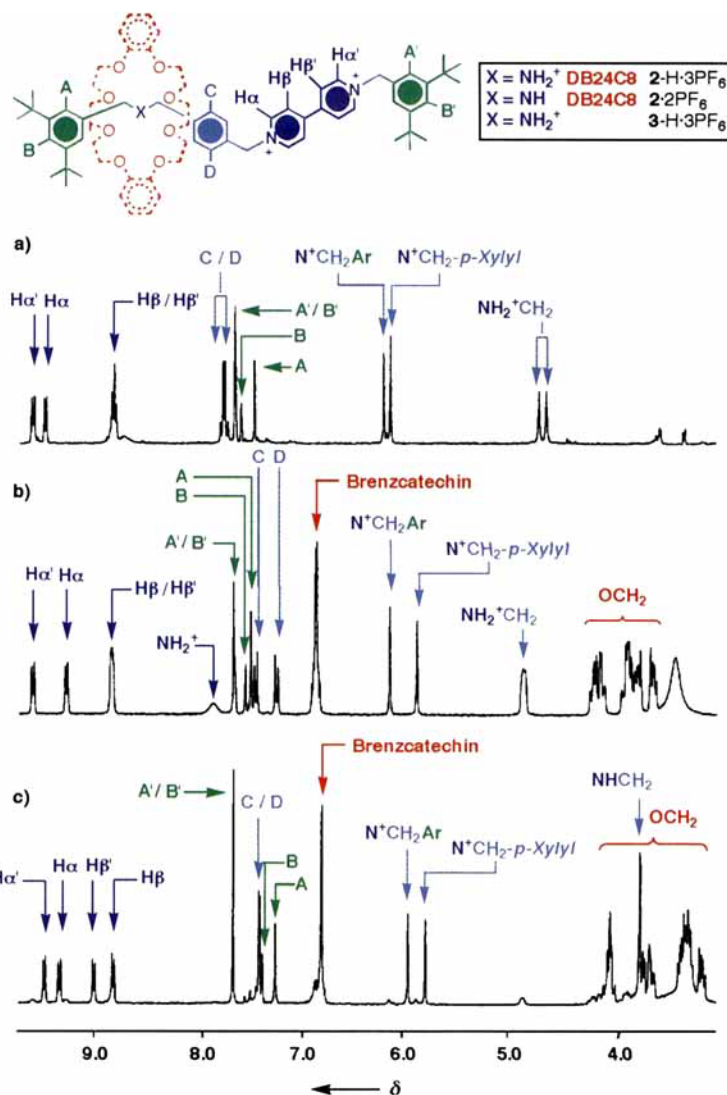
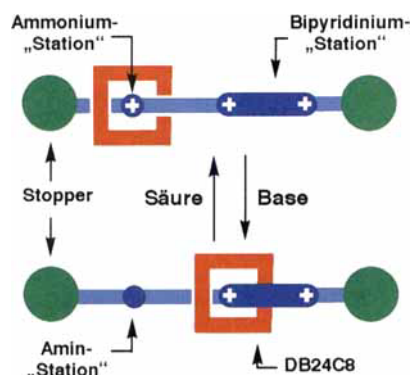


Abb. 1. Ausschnitte aus ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, CD_3COCD_3 , Raumtemperatur): a) hantelförmige Komponente $3\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ (ca. 7 mM), b) [2]Rotaxan $2\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ (ca. 4.7 mM) und c) deprotoniertes [2]Rotaxan $2 \cdot 2\text{PF}_6$, nach Zugabe von 1.5 mL (2.4 Moläquiv.) $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ zur Lösung.

erwarteten intramolekularen NOEs, es wurden auch Interkomponenten-NOEs an einigen der OCH_2 -Protonen des **DB24C8** beobachtet. Der gleiche Effekt trat bei der selektiven Einstrahlung auf die *o*-Protonen (A) des „Stoppers“ auf, der dem NH_2^+ -Zentrum am nächsten liegt. Man kann davon ausgehen, daß die Assoziation und Dissoziation zwischen NH_2^+ -Zentrum und **DB24C8** auf der ^1H -NMR-Zeitskala langsam ist. Infolge dessen sollten wir – wenn sich der **DB24C8**-Ring nicht beim NH_2^+ -Zentrum, sondern irgendwo anders entlang der hantelförmigen Komponente aufhält – einen anderen Satz von Signalen für ein zweites Translationsisomer beobachten. Um zu beweisen, daß das [2]Rotaxan $2\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ nur als ein einziges Translationsisomer existiert, wurde eine Lösung von $2\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ in CD_3COCD_3 auf -80°C abgekühlt. Da kein zusätzlicher Satz von Signalen auftrat, kann man schlußfolgern, daß der **DB24C8**-Ring zwischen -80°C und $+31^\circ\text{C}$ mit einer Selektivität von mindestens 98 % an das NH_2^+ -Zentrum gebunden ist.

Ein Grund für die Synthese mechanisch verknüpfter Moleküle, wie des [2]Rotaxans $2\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ mit einem NH_2^+ -Zentrum und einer Bipyridiniumeinheit, ist das Bemühen, sie zu pH-sensitiven oder elektrochemisch betriebenen molekularen Schaltern

zu entwickeln. Wir haben gezeigt, daß die potentiell bewegliche Komponente von 2-H^{3+} – der **DB24C8**-Ring – zu Anfang an der NH_2^+ -Station gebunden ist; es sollte möglich sein (Schema 2), das NH_2^+ -Zentrum mit einer Base zu deprotonieren und



Schema 2. Schematische Darstellung des schaltbaren [2]Rotaxans $2\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ zur Veranschaulichung der Bewegung der Ringkomponente (rot), ausgelöst durch Deprotonierung und Reprotonierung der Ammonium/Amin-Station der hantelförmigen Komponente (blau und grün). Die Wechselwirkung der **DB24C8**-Komponente mit der Bipyridinium-Station führt zu einer asymmetrischen Anordnung.

den Ring zur Bipyridinium-Station zu verschieben. Die Wahl der Base für die Deprotonierung des NH_2^+ -Zentrums war nicht einfach, da die Bipyridinium-Einheit sehr empfindlich gegenüber nucleophilen Basen ist. Eine Reihe von Basen, z.B. 2,6-Lutidin, Dibenzylamin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Chinuclidin, Hexamethyldisilazan, Diisopropylamin, wurde jeweils in leichtem Überschuß zu einer äquimolaren Lösung von **DB24C8**, Benzylviologen und Dibenzylammoniumhexafluorophosphat in CD_3COCD_3 gegeben und so eine Base gefunden, die das Umschalten von 2-H^{3+} durch eine pH-Wert-Veränderung auslöst. Die Deprotonierung kann ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden: Das Multiplett, das den CH_2 -Protonen neben dem NH_2^+ -Zentrum zugeordnet werden kann, verschwindet. Die Stabilität des Bipyridiniumkations wird anhand der Signale für die α -CH- und β -CH-Bipyridiniumprotonen kontrolliert. In Anwesenheit schwächerer Basen, wie 2,6-Lutidin oder Dibenzylamin, ist Benzylviologen zwar stabil, aber das NH_2^+ -Zentrum wird nicht deprotoniert. Bei Zugabe viel stärkerer Basen, wie DBU, oder einer nucleophilen Base, wie Chinuclidin, tritt die Deprotonierung zwar ein, gleichzeitig färbt sich aber die Lösung dunkelgrün, was auf die Zersetzung des Benzylviologens hinweist. Schließlich erwies sich Diisopropylamin als ideale Base. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 2 b) offenbart die Deprotonierung des NH_2^+ -Zentrums, während das Benzylviologen intakt bleibt – dessen Resonanzen sind in Anwesenheit von $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ lediglich verbreitert. Die Zugabe von Trifluoressigsäure zu dieser Lösung führt zur Reprotonierung des Benzylamins (Abb. 2 c) und zur Rückbildung des 1:1-Komplexes von Dibenzylammoniumkation und **DB24C8**. Ungeachtet des Erfolges dieses Assoziations/Dissoziations-Experiments sind im ^1H -NMR-Spektrum keine auffälligen Veränderungen zu beobachten, die auf eine Komplexbildung zwischen Benzylviologen und **DB24C8** hinweisen würden. Darüber hinaus blieb die Lösung die ganze Zeit über hellgelb. Da der Komplex von Dibenzylammoniumhexafluorophosphat und **DB24C8** farblos ist, ist die hellgelbe Farbe der 1:1:1-Mischung möglicherweise auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den Brenzcatechiningruppen von **DB24C8** und dem Viologen-Dikation zurückzuführen.^[12] Offensichtlich ist die Affinität von **DB24C8** für Viologen so gering, daß – wenn das NH_2^+ -Zentrum erst

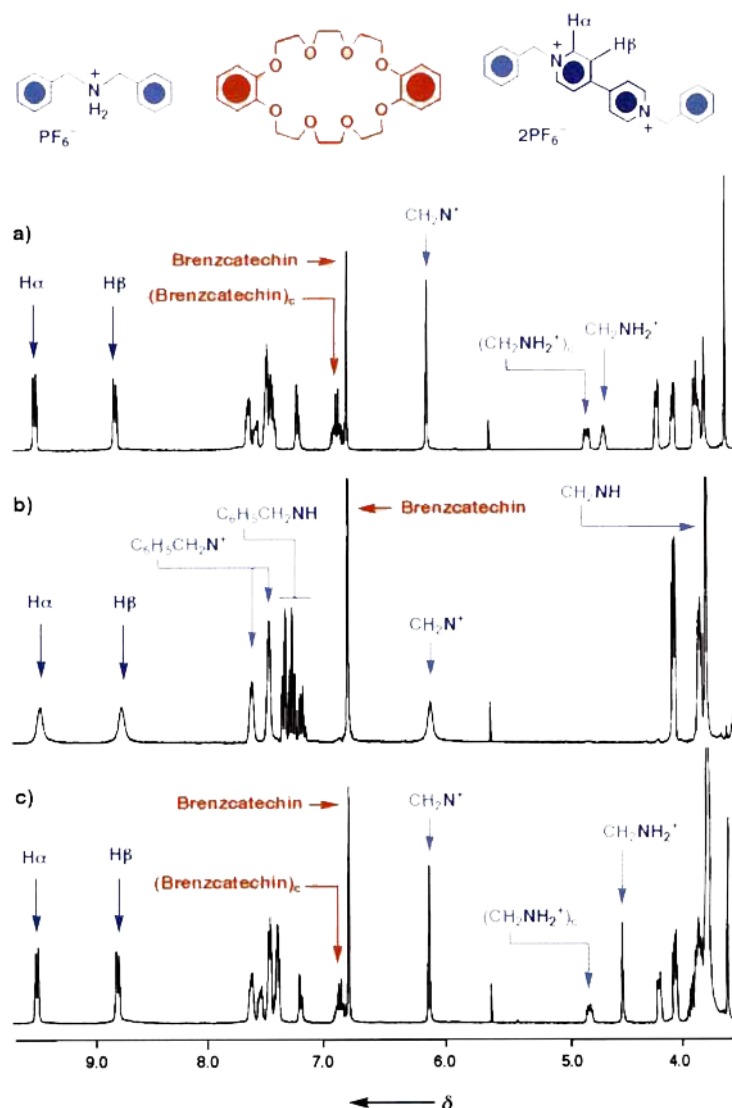


Abb. 2. Ausschnitte aus ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, CD_3COCD_3 , Raumtemperatur): a) äquimolare Mischung von Dibenzylammoniumhexafluorophosphat, **DB24C8** und Benzylviologenbis(hexafluorophosphat) (ca. 10 mM), b) nach Zugabe von 2 mL (1.4 Moläquiv.) $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ zur Lösung in CD_3COCD_3 und c) nach anschließender Zugabe von 2 mL (3.2 Moläquiv.) Trifluoressigsäure zur basischen Lösung. Der tiefgestellte Index c kennzeichnet die Signale des 1:1-Komplexes von NH_2^+ -Zentrum und **DB24C8**.

einmal deprotoniert ist – die Hauptmenge Kronenether unkomplexiert in Lösung bleibt.

Diese Beobachtung wirft einige Fragen auf: Kommt es in einem Rotaxan, in dem – sobald das NH_2^+ -Zentrum deprotoniert wurde – der **DB24C8**-Ring nicht mehr aus dem Molekül entfernt werden kann, zu einer Bindung? Wäre es möglich, den **DB24C8**-Ring zu zwingen, mit der Bipyridinium-Einheit clipartig zu assoziieren?^[12] Um diese Hypothese zu prüfen, wurde $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ im Überschuß zu einer Lösung von $2\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ in CD_3COCD_3 gegeben. Die sofortige Verfärbung der Lösung von farblos zu gelb deutet auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den Brenzcatechiningruppen des **DB24C8**-Rings und dem Bipyridinium-Dikation hin.^[12] Außerdem zeigen sich im ^1H -NMR-Spektrum von $2 \cdot 2\text{PF}_6$ (Abb. 1 c) drastische Änderungen der chemischen Verschiebungen im Vergleich zum Spektrum von $2\text{-H} \cdot 3\text{PF}_6$ (insbesondere bei den Resonanzen für die Bipyridinium- und p -Xylylprotonen) – ein Hinweis auf eine asymmetrische Wechselwirkung des **DB24C8**-Rings mit der Bipyridi-

nium-Station. Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) des deprotonierten [2]Rotaxans $2 \cdot 2\text{PF}_6$ von -80 bis $+31^\circ\text{C}$ in CD_3COCD_3 beweist, daß der **DB24C8**-Ring ausschließlich an der Bipyridinium-Einheit gebunden ist. Die Signale verbreitern sich zwar unterhalb von -40°C , aber es tauchen keine zusätzlichen Resonanzen für ein anderes Translationsisomer auf. Durch nachfolgende Zugabe von Trifluoressigsäure zur CD_3COCD_3 -Lösung des [2]Rotaxans $2 \cdot 2\text{PF}_6$ konnten wir zeigen, daß das System reversibel ist; Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt wieder die Signale desjenigen Translationsisomers, in dem der Makrocyclus an der NH_2^+ -Station „parkt“.

Wir haben gezeigt, daß Ausfädeln und Rückenfädeln des [2]Pseudorotaxans,^[8] das zwischen Dibenzylammoniumion und **DB24C8** entsteht, durch Zugabe von $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ und Trifluoressigsäure kontrolliert werden kann. Auch nach der Deprotonierung des Dibenzylammoniums wurde keine Komplexbildung zwischen Kronenether und Benzylviologen beobachtet. Um zu einem wirksamen Schaltprozeß zu kommen, in dem der **DB24C8**-Ring nach der Umwandlung des NH_2^+ -Zentrums in eine neutrale Aminogruppe an das Bipyridinium-Dikation bindet, wurde ein neues [2]Rotaxan $2\text{-H}^+ \cdot 3\text{PF}_6^-$ synthetisiert; in dieser Verbindung ist der **DB24C8**-Ring mechanisch mit einer hantelförmigen Komponente verknüpft, die sowohl ein sekundäres Dialkylammoniumzentrum als auch eine dikationische Bipyridiniumeinheit enthält. Das [2]Rotaxan $2\text{-H}^+ \cdot 3\text{PF}_6^-$ ist das selektivste, schaltbare molekulare Shuttlesystem, das bisher beschrieben wurde. Ist das NH_2^+ -Zentrum protoniert, bindet der **DB24C8**-Ring ausschließlich an dieser Station. Die Affinität des Kronenethers zu diesem NH_2^+ -Zentrum nimmt bei Zugabe einer nicht-nucleophilen Base wie $i\text{Pr}_2\text{NEt}$, die das NH_2^+ -Zentrum deprotoniert, drastisch ab und führt zu einer Verschiebung des **DB24C8**-Rings zur Bipyridinium-Station. Dieser Prozeß läßt sich durch Zugabe von Trifluoressigsäure, die das NH_2^+ -Zentrum erneut protoniert, umkehren.

Experimentelles

2-H · 3PF₆: Unter Rühren gibt man eine Lösung von 3,5-Di-*tert*-butylbenzylbromid (300 mg, 1.06 mmol) in CHCl_3 (5 mL) zu einer Suspension von **1-H · 2PF₆** (150 mg, 0.195 mmol)^[9] und **DB24C8** (200 mg, 0.446 mmol) in CHCl_3 (15 mL). Die Suspension wird 4 d unter Rückfluß erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck eingeeengt. Der feste Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 : Gradientelution mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1:0, dann 9:1 und schließlich 7:1). Man erhält einen hellgelben Feststoff, der als Hydrochlorid $2\text{-H} \cdot 3\text{Cl}$ (97 mg, 40%) charakterisiert wird. Nach Austausch des Gegenions ($\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{CO}$) wird **2-H · 3PF₆** in Form eines beigefarbenen Feststoffs isoliert (116 mg, 95%); Schmp. $169-173^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (300 MHz, CD_3COCD_3 , 20°C): $\delta = 9.55$ (d, 2H), 9.23 (d, 2H), 8.80 (d, 2H), 8.79 (d, 2H), 7.62 (s, 3H), 7.51 (s, 1H), 7.46 (s, 2H), 7.41 , 7.21 (AA'XX'-System, 4H), $6.86-6.83$ (m, 8H), 6.14 (s, 2H), 5.88 (s, 2H), $4.87-4.85$ (m, 4H), $4.22-3.58$ (m, 24H), 1.30 (s, 18H), 1.23 (s, 18H); FAB-MS (*m*-NBA): *m/z* 1420 [$M - \text{PF}_6$]⁺, 1275 [$M - 2\text{PF}_6$]⁺, 1129 [$M - 2\text{PF}_6 - \text{HPF}_6$]⁺.

Eingegangen am 18. Dezember 1996 [Z 9903]

Stichworte: Molekulare Schalter · NMR-Spektroskopie · Rotaxane · Supramolekulare Chemie · Templatsynthesen

- [1] a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, 1971; b) J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 131–162; c) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828; d) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1155–1196; e) F. Vögtle, R. Jäger, M. Händel, S. Ottens-Hildebrandt, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 225–232.
- [2] Beispiele für einfache Rotaxane: a) P. R. Ashton, M. Grogan, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6235–6238; b) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218; c) A. G. Kolchinskii, D. H. Busch, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1289–1291; d) P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 729–736; e) P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, S. Menzer, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6217–6220; f) C. Wu, P. R. Lecavalier, Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 569–572; g) J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378–12384; h) F. Vögtle, T. Dunnwald, M. Händel, R. Jäger, S. Meier, G. Harder, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 640–643; i) A. G. Johnston, D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, M. D. Deegan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10662–10663; j) S. Anderson, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2075–2078; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1956–1959.
- [3] Beispiele für entartete molekulare Shuttles: a) P. R. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131–5133; b) P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1124–1128; c) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, J. M. J. Fréchet, J. W. Leon, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12012–12020.
- [4] Beispiele für potentiell schaltbare Rotaxane: a) P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 914–918; b) P. R. Ashton, R. A. Bissell, R. Górski, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *ibid.* **1992**, 919–922; c) P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *ibid.* **1992**, 923–926; d) R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature (London)* **1994**, *369*, 133–137; e) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, S. E. Boyd, M. Gómez-López, W. Hayes, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 3062–3075; f) P. L. Anelli, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. A. Bissell, G. Clavier, R. Górski, A. E. Kaifer, S. J. Langford, G. Mattersteig, S. Menzer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Tolley, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1113–1135.
- [5] P. R. Ashton, P. T. Glink, M.-V. Martínez-Díaz, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2058–2061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1930–1933.
- [6] a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458; b) J. F. Stoddart, *Chem. Br.* **1991**, 714–718.
- [7] Zur Erläuterung des Begriffs Pseudorotaxan vgl.: a) P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1677–1679; b) P. R. Ashton, D. Philp, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1991**, 1680–1683.
- [8] a) P. R. Ashton, P. J. Campbell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1997–2001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1865–1869; b) P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 709–728.
- [9] Verbindung **1-H · 2PF₆** wurde in guter Gesamtausbeute (49%) wie folgt erhalten: 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd wird mit Methyl-4-aminomethylbenzoat kondensiert und das resultierende Imin in situ mit NaBH_4 zum sekundären Amin reduziert. Nach Reduktion der Esterfunktion mit LiAlH_4 wird das Alkoholderivat als Hydrochlorid mit SOCl_2 im Überschuß umgesetzt und das Benzylchlorid in Form des HCl-Salzes erhalten. Die Reaktion dieser Verbindung mit 4,4'-Bipyridin (4 Äquiv.) und nachfolgender Gegenionenaustausch ($\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{CO}$) liefert schließlich **1-H · 2PF₆**.
- [10] Die hantelförmige Komponente von [2]Rotaxan **2-H · 3PF₆** wurde als Verbindung **3-H · 3PF₆** (Abb. 1) unabhängig hergestellt, indem man **1-H · 2PF₆** (50 mg, 0.065 mmol) und 3,5-Di-*tert*-butylbenzylbromid (100 mg, 0.35 mmol) in MeCN (10 mL) umsetzte. Die Reaktionsmischung wurde in einen Ultraschallreaktor aus Teflon überführt und 5 d einem Druck von 12 kbar bei 50°C ausgesetzt. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel und reinigte das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 : Gradientelution mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 9:1 und dann $\text{MeOH}/2\text{M NH}_4\text{Cl}/\text{MeNO}_2$ 7:2:1). Nach Austausch des Gegenions ($\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{CO}$) wurde die hantelförmige Verbindung **3-H · 3PF₆** als beigefarbener Feststoff isoliert (48 mg, 66%). Schmp. $187-193^\circ\text{C}$ (Zers.); ^1H -NMR (300 MHz, CD_3COCD_3 , 20°C): $\delta = 9.53$ (d, 2H), 9.42 (d, 2H), 8.78 (d, 2H), 8.76 (d, 2H), 7.74 , 7.70 (AA'XX'-System, 4H), 7.61 (s, 3H), 7.56 (s, 1H), 7.43 (s, 2H), 6.20 (s, 2H), 6.14 (s, 2H), 4.70 (s, 2H), 4.63 (s, 2H), 1.30 (s, 18H), 1.28 (s, 18H); FAB-MS (*m*-NBA): *m/z* 972 [$M - \text{PF}_6$]⁺, 827 [$M - 2\text{PF}_6$]⁺, 681 [$M - 2\text{PF}_6 - \text{HPF}_6$]⁺.
- [11] a) J. Stonehouse, P. Adell, J. Keeler, A. J. Shaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6037–6038; b) K. Stott, J. Stonehouse, J. Keeler, T. L. Hwang, J. Keeler, *ibid.* **1995**, *117*, 4199–4200.
- [12] Komplexe aus Brenzcatechinhaltigen Kronenethern, wie **DB24C8** und **DB30C10**, und Bipyridinium-Dikationen – Diquat, Paraquat und 2,7-Diazapyrenium – zeigen eine Absorptionsbande bei 400 nm, die auf CT-Wechselwirkungen zwischen dem Brenzcatechinring des Kronenethers und diesen Bipyridinium-Dikationen hinweisen. Die Kristallstrukturen von einigen dieser Komplexe zeigen π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen drei aromatischen Ringen, die zur Stabilisierung einer supramolekularen Einheit führen, in der der Makrocyclus eine konkave (oder clipartige) Konformation einnimmt. Beispiele: a) H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 607–624; b) P. R. Ashton, S. J. Langford, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1387–1388.