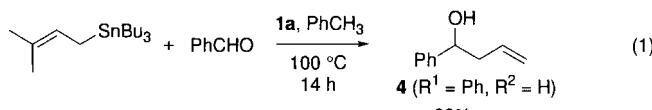
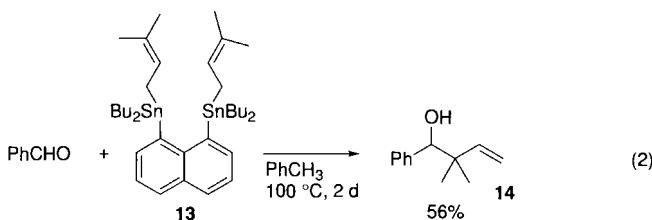


Die hier vorgestellte Allylierung kann entweder intra- oder intermolekular verlaufen. Um mehr über ihren Mechanismus herauszufinden, setzten wir Benzaldehyd mit einer Mischung aus **1a** und Tributylprenylstannan (jeweils 1 Äquiv.) um [Gl. (1)] und erhielten in 90 % Ausbeute ausschließlich das Allylierungsprodukt **4** mit $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$.^[18, 19] Diesem Ergebnis und dem der Reaktion von 1,8-Bis(dibutylprenylstannyl)-naphthalin **13** mit Benzaldehyd, bei der ausschließlich das Addukt **14** entstand [Gl. (2)], zufolge verläuft die Allylierung mit **1** intramolekular über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, an dem die Carbonylverbindung beteiligt ist.



allylierungsprodukt **4** mit $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$.^[18, 19] Diesem Ergebnis und dem der Reaktion von 1,8-Bis(dibutylprenylstannyl)-naphthalin **13** mit Benzaldehyd, bei der ausschließlich das Addukt **14** entstand [Gl. (2)], zufolge verläuft die Allylierung mit **1** intramolekular über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, an dem die Carbonylverbindung beteiligt ist.



Wir stellten hier ein Allylierungsreagens vor, das hocheffizient die selektive Allylierung von Aldehyden und Ketonen unter neutralen Bedingungen ermöglicht. Die Allylierung kommt ohne Katalysator aus, weil die durch Chelatisierung erzeugte Lewis-Acidität der zweizähnigen Bis(stannyl)derivate genutzt wird. Derzeit suchen wir nach Verbindungen mit geeigneteren Metallzentren und nach einem verfeinerten Design neutraler, zweizähniger Organometallverbindungen, die eine hohe latente Lewis-Acidität aufweisen.

Experimentelles

Als repräsentatives Beispiel sei die Allylierung von Cyclohexan-carboxaldehyd beschrieben (Tabelle 1, Nr. 7): Zu einer Lösung von 500 mg (0.74 mmol) **1a** in 3 mL Toluol wurden bei Raumtemperatur und unter Argon 0.45 mL (3.7 mmol) Cyclohexan-carboxaldehyd gegeben. Man erwärmte die Mischung auf 70 °C und rührte bei dieser Temperatur 63 h. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/EtOAc (7/1) als Eluens gereinigt, wobei 110 mg (98%) 1-Cyclohexyl-3-but-en-1-ol als farbloses Öl erhalten werden konnten.

Eingegangen am 28. April 1997 [Z 10389]

Stichwörter: Allylierungen · Chelatisierungen · Chemoselektivität · Lewis-Acidität · Zinn

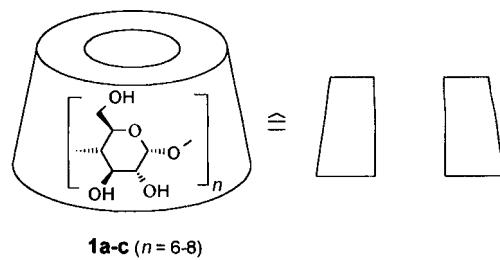
- [1] Übersichten: a) Y. Yamamoto, *Aldrichim. Acta* **1987**, *20*, 45–49; b) *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 243–249; c) C. Hull, S. V. Mortlock, E. J. Thomas, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1007–1015; d) Y. Nishigaichi, A. Takuwa, Y. Naruta, K. Maruyama, *ibid.* **1993**, *49*, 7395–7426.
- [2] a) K. König, W. P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 495–498; b) M. Pereyre, J.-P. Quintard, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2401–2417.
- [3] Brønsted-Säure-katalysierte Allylierungen: a) S. E. Denmark, E. J. Weber, T. M. Wilson, T. M. Willson, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1053–1065; b) V. Gevorgyan, I. Kadota, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1313–1316.
- [4] Bu_4NF -katalysierte Allylierungen: Y. Yamamoto, S. Hatsuya, J. Yamada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 561–562.
- [5] Hochdruck-induzierte Allylierungen: a) Y. Yamamoto, K. Maruyama, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 489–490; b) N. S. Isaacs, R. L. Marshall, D. J. Young, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3023–3024; c) Y. Yamamoto, K. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1676–1678.

- [6] Photochemisch induzierte Allylierungen: A. Takuwa, H. Tagawa, H. Iwamoto, O. Soga, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1987**, 1091–1094.
- [7] 1,8-Bis(metallio)naphthalinderivate als chelatisierende Lewis-Säuren: M. Reilly, T. Oh, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 221–224, zit. Lit.
- [8] Zum Verhalten von chelatisierenden Bis(halogendiphenylstannyl)-Lewis-Säuren gegenüber Halogenid-Ionen siehe: D. Dakternieks, K. Jurkschat, H. Zhu, E. R. T. Tieckink, *Organometallics* **1995**, *14*, 2512–2521.
- [9] H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003–1011.
- [10] ^{119}Sn -NMR-Untersuchungen von **1a** und einer Mischung aus **1a** und einer Carbonylverbindung in C_6D_6 ergaben keine Unterschiede in den chemischen Verschiebungen: Das Sn-Signal von **1a** lag bei $\delta = -49.15$, und nach Zugabe von DMF als Carbonylverbindung resultierte ein nur wenig anderer Wert von -49.07 (Me_4Sn als externer Standard). Siehe: a) P. J. Smith, A. P. Tupciuska, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1978**, *8*, 291–370; b) T. Kawakami, T. Sugimoto, I. Shibata, A. Baba, H. Matsuda, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2677–2682, zit. Lit.
- [11] M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**, S. 200.
- [12] A. Hosomi, H. Iguchi, M. Endo, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1979**, 977–980.
- [13] I. Pri-Bar, P. S. Pearlman, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4629–4634.
- [14] In wäßrigen Medien verlaufen die Allylierungen etwas schneller. So führte die Reaktion von 3-Phenylpropanal mit **1a** in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ (5/1) in 82 % Ausbeute zum Allylierungsprodukt, in THF wurden unter ähnlichen Bedingungen nur 62 % Ausbeute erhalten.
- [15] Das Verhältnis der Allylierungsprodukte des Ketoaldehyds **11** wurde gaschromatographisch bestimmt.
- [16] M. T. Reetz, B. Wenderoth, R. Peter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 406–408; siehe auch: M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1986**, S. 80.
- [17] A. Yanagisawa, H. Inoue, M. Morodome, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10356–10357.
- [18] Auch mit Tributylprenylstannan im Überschuss (etwa 2–3 Äquiv.) wurde kein allyliertes Produkt erhalten.
- [19] Die Lewis-Acidität von 1,8-Bis(stannyl)naphthalinderivaten wurde auch anhand der Reaktion des Monostannans **2** mit Benzaldehyd in Gegenwart von 1,8-Bis(tributylstannyl)naphthalin als zweizähniger Lewis-Säure unter Bedingungen untersucht, die denen des Versuchs 4 in Tabelle 1 ähneln. Da das Allylierungsprodukt in höherer Ausbeute erhalten werden konnte (14 %) als bei Versuch 4 (5 %), scheint 1,8-Bis(tributylstannyl)naphthalin nur eine geringe Lewis-Acidität aufzuweisen.

Photochemische Synthese von Polyrotaxanen aus Stilbenpolymeren und Cyclodextrinen**

Wolfgang Herrmann, Maria Schneider und Gerhard Wenz*

Die Synthese von Rotaxanen^[1] ist seit den Pionierarbeiten auf ständig steigendes Interesse gestoßen,^[2] zumal sie durch supramolekulare Positionierung der Komponenten (Templatsynthese)^[3] erleichtert werden konnte.^[4] Insbesondere ermöglichte die Fähigkeit von Cyclodextrinen **1a–c**, Gastmoleküle in

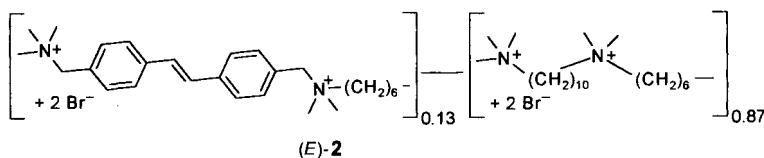


[*] Prof. Dr. G. Wenz, W. Herrmann, Dr. M. Schneider
Polymer-Institut der Universität
Hertzstraße 16, D-76187 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/608-4421
E-mail: gerhard.wenz@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt WE 1092/2-1) gefördert. Der Wacker-Chemie (Burghausen) danken wir für die Cyclodextrine.

ihrem Hohlräum einzuschließen, die Synthese von Rotaxanen durch kovalente Anbindung von Sperrgruppen.^[5] Die Synthese von Polyrotaxanen durch die Polymerisation von monomeren Cyclodextrin-Einschlußverbindungen^[6] oder durch das Anknüpfen von Sperrgruppen an polymere Einschlußverbindungen wurde ebenfalls beschrieben.^[7] Als schwierig erwies sich hierbei oft die Wahl der Reaktionsbedingungen, die sowohl die Bildung der Einschlußverbindung als auch das Anknüpfen der Sperrgruppen zulassen sollen: Die Selbstorganisation von Polymeren mit Cyclodextrinen findet bevorzugt in Wasser statt, die Reaktionen von Sperr-Reagentien mit den Polymeren meist aber in inerten organischen Lösungsmitteln.

Mit dem Ziel, Polyrotaxane photochemisch^[8] aufzubauen, synthetisierten wir das Stilbenpolymer (E)-2, dessen Decamethylensegmente gut als Bindungsstellen für das Auffädeln von

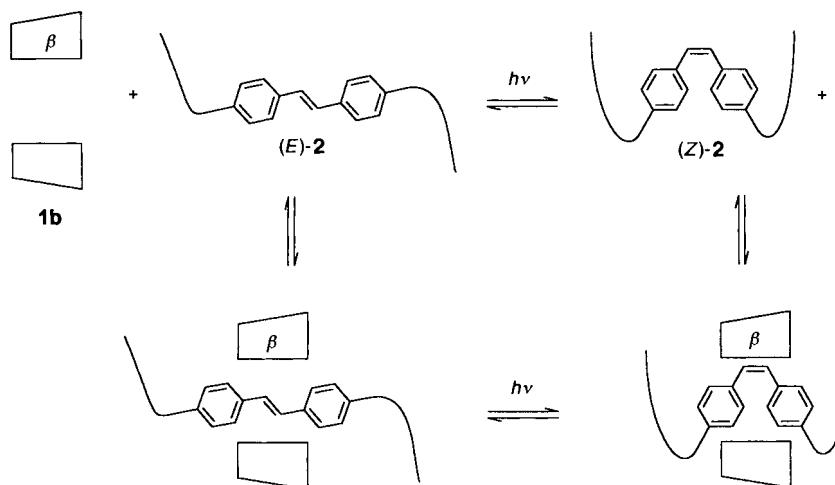


Cyclodextrinen geeignet sind.^[7b, 9] Außerdem enthält das Polymer (E)-Stilbensegmente, die zur photochemischen Synthese von Sperrgruppen vorgesehen waren. Die Modellverbindung (E)-3 wird bei UV-Bestrahlung in Gegenwart von 1b in das (Z)-Isomer umgewandelt. Der Einschluß von zwei Gastmolekülen (E)-3 in 1c führte dagegen zu ei-

(E)-3 wird bei UV-Bestrahlung in Gegenwart von 1b in das (Z)-Isomer umgewandelt. Der Einschluß von zwei Gastmolekülen (E)-3 in 1c führte dagegen zu ei-

ner [2 + 2]-Cycloaddition unter Bildung von Tetraphenylcyclobutanen.^[10] Bei der Bestrahlung einer wässrigen Lösung des Stilbenpolymers (E)-2 isomerisiert dieses wie erwartet zum Polymer (Z)-2 (Schema 1), ohne daß die Länge der Polymerkette bei der Reaktion verändert wird, was ¹H-NMR- und UV-Visspektroskopisch nachgewiesen wurde. Die mit der (E)/(Z)-Isomerisierung verbundene Abnahme der Absorption im UV-Visspektralbereich und die Verschiebung des Maximums zu kürzerer Wellenlänge wurde auch bei monomeren Stilbenen festgestellt (Abb. 1a).^[11, 12] Für die Bildung von [2 + 2]-Photoaddukten und polymeren Phenanthrenen gab es keine Anzeichen.

Wir hofften, daß nach Auffädelung der Cyclodextrine auf das Polymer (E)-2 durch Photoisomerisierung Polyrotaxane entstehen.



Schema 1. Photochemische (E)/(Z)-Isomerisierung des Polymer 2 und Selbstorganisation mit dem Cyclodextrin 1b.

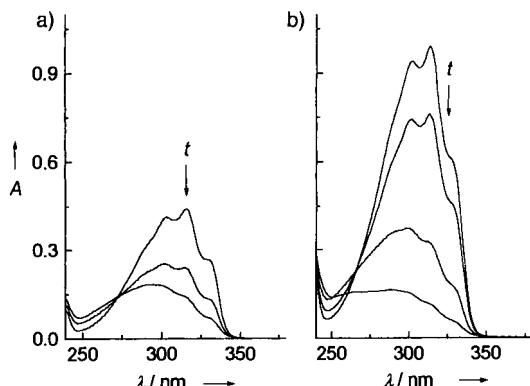


Abb. 1. UV-Spektren von a) 0.18 mM (E)-2 in Wasser (unbestrahlte sowie nach 30 und 120 min Bestrahlung), b) 0.15 mM (E)-2-(E)-3_{0.13}·1b_{0.87}·1c_{0.13} in Wasser (unbestrahlte, nach 30 und 120 min sowie nach 30 h Bestrahlung). Bedingungen siehe Experimentelles.

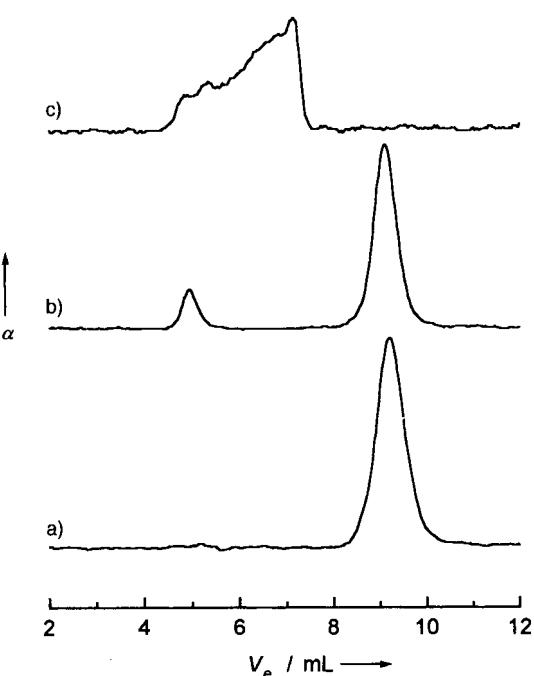


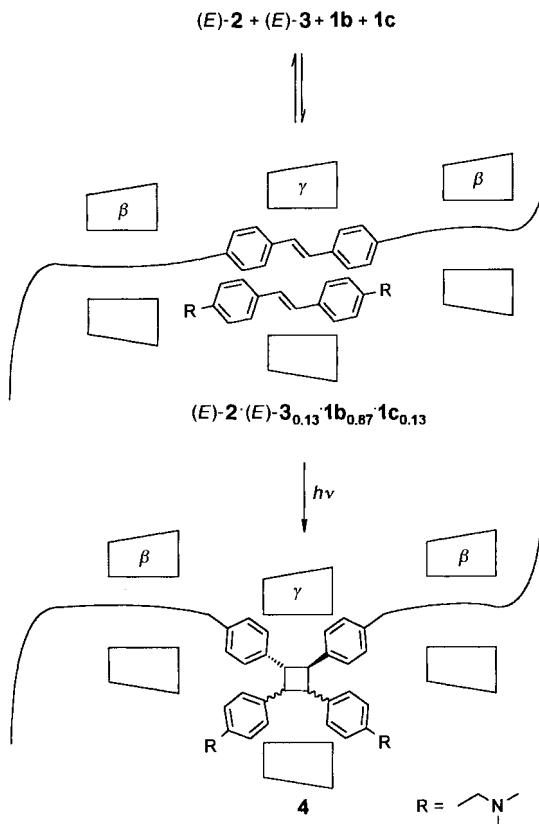
Abb. 2. GPC-Elugramme von a) (E)-2·1b_{0.87}·1c_{0.13}, b) (E)-2-(E)-3_{0.13}·1b_{0.87}·1c_{0.13} und c) 4.

hen. Tatsächlich findet die Photoisomerisierung in Gegenwart von 1b statt. Die polymeren Einschlußverbindungen und Polyrotaxane wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Drehwertdetection untersucht. Für permanent polymergebundene Cyclodextrine wird ein Drehwertsignal im Polymerbereich ($V_e = 4-7$ mL) erwartet, für dissoziierende Systeme dagegen ein Drehwertsignal für freies Cyclodextrin ($V_e = 9$ mL), und dies wurde bei (Z)-2·1b festgestellt (Abb. 2a). (Z)-Stilbensegmente eignen sich demnach nicht als Sperrgruppen für 1b.

Um zu überprüfen, ob photochemisch gebildete Tetraphenylcyclo-

butangruppen als Sperrgruppen für **1b** wirksam sind, wurde die quaternäre polymere Einschlußverbindung $(E)\text{-2}\cdot(E)\text{-3}_{0.13}\cdot\mathbf{1b}_{0.87}\cdot\mathbf{1c}_{0.13}$ durch Selbstorganisation der Komponenten in wässriger Lösung hergestellt. In diesem supramolekularen Aggregat sind in einem Cyclodextrinring **1c** jeweils eine polymergebundene $(E)\text{-2}$ - und eine monomere $(E)\text{-3}$ -Stilbeneinheit eingeschlossen (Schema 2). Der GPC zufolge bleiben etwa 12% der Cyclodextrine auf dem Polymer gebunden (Abb. 2b). Im analogen Blindversuch ohne Zusatz von $(E)\text{-3}$ wurde bei der ternären Einschlußverbindung $(E)\text{-2}\cdot\mathbf{1b}_{0.87}\cdot\mathbf{1c}_{0.13}$ kein polymergebundenes Cyclodextrin nachgewiesen. Das zusätzlich eingeschlossene Stilben $(E)\text{-3}$ wirkt also in der quaternären Einschlußverbindung $(E)\text{-2}\cdot(E)\text{-3}_{0.13}\cdot\mathbf{1b}_{0.87}\cdot\mathbf{1c}_{0.13}$ stabilisierend wie ein Splint, da eine vollständige Raumausfüllung von **1c** erreicht wird. Durch kontinuierliche Ultrafiltration können die aufgefädelen Ringe und $(E)\text{-3}$ von der quaternären Einschlußverbindung wieder restlos entfernt werden.

Die Bestrahlung von $(E)\text{-2}\cdot(E)\text{-3}_{0.13}\cdot\mathbf{1b}_{0.87}\cdot\mathbf{1c}_{0.13}$ in einer gesättigten wässrigen Lösung mit UV-Licht bei 312 nm führte nach 30 h zu **4** (Schema 2, Abb. 1 b). Besonders die zunehmende



Schema 2. Selbstorganisation der polymeren Einschlußverbindung $(E)\text{-2}\cdot(E)\text{-3}_{0.13}\cdot\mathbf{1b}_{0.87}\cdot\mathbf{1c}_{0.13}$ und photochemische Synthese des Polyrotaxans **4**.

Absorption bei 250 nm deutet auf isolierte Phenylgruppen hin. Außerdem verschwanden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale der (E) - und (Z) -Stilbeneinheiten. Die GPC des Rohproduktes ergab einen erhöhten Anteil von 20% an polymergebundenen Cyclodextrinen. Durch kontinuierliche Ultrafiltration wurden alle freien oder nicht permanent gebundenen Cyclodextrinringe entfernt. Im Retentat **4** verblieben 20% der Wiederholungseinheiten in Cyclodextrine eingeschlossen. Die GPC ergab, daß keine freien Cyclodextrinringe oder solche, die leicht abfädeln können, mehr in **4** enthalten sind (Abb. 2c). Demnach ist **4**

ein Polyrotaxan, da die Cyclodextrine durch die sperrigen Tetraphenylcyclobutangruppen am Abfädeln gehindert werden.^[1,3]

Durch den hier beschriebenen zusätzlichen Einschluß des monomeren Stilbens $(E)\text{-3}$ in die Einschlußverbindung des polymeren Stilbens $(E)\text{-2}$ läßt sich die supramolekulare Struktur nicht nur stabilisieren, sondern auch einer weiteren chemischen Modifizierung zugänglich machen. Somit wurde unseres Wissens erstmals die supramolekulare Katalyse einer „polymeranalogen Umsetzung“ (d. h. einer Umsetzung, bei der die Länge der Polymerkette unverändert bleibt) gezeigt.

Experimentelles

Die GPC wurde an einer HEMA-Bio-Säule (Polymer Standards Service, Mainz, 1000 DEAE) mit Wasser/Acetonitril/Eisessig 80/20/0.1 durchgeführt. Zur Detektion wurde ein Durchflußpolarimeter ($\lambda = 589$ nm, Chiralyser, IBZ Meßtechnik, Hannover) verwendet. Bei der quantitativen Auswertung wurden gleiche spezifische Drehwerte von polymergebundenen und freien Cyclodextrinen angenommen.

(E)-2: In 130 mL MeOH/*N*-Methylformamid 1/1 wurden 35.100 g (117.0 mmol) 1,10-Dibromdecan und 22.400 g (130.0 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-diaminohexan gelöst und 8 d bei 50 °C gerührt, danach wurden 4.759 g (13.0 mmol, 0.1 Äquiv.) 4,4'-Bis(brommethyl)-(E)-stilben hinzugegeben. Nach weiteren zwei Wochen bei 50 °C wurde das Produkt tropfenweise in 3 L Et_2O gegeben und so gefällt. Anschließend wurde es durch Dialyse in Wasser mit einem Holfasermodul (Allwall GFE 12, Gambro, Hechingen) gereinigt. Das Retentat **(E)-2** wurde gefriergetrocknet (37.58 g, 60%). Aus den Integralen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde das Verhältnis der Monomerbausteine im Polymer zu 0.87:0.13 bestimmt. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 1.33\text{--}1.45$ (m, 14.4 H; CH_2), 1.78 (br. s, 7.5 H; CH_2), 1.90 (m, 0.5 H; CH_2), 3.05 (s, 12 H; CH_3), 3.29 (m, 8.0 H; NCH_2CH_2), 4.54 (s, 0.5 H; ArCH_2), 7.44 (s, 0.5 H; =CH), 7.61 (d, $J = 7.9$ Hz, 1.0 H; ArH), 7.81 (d, $J = 7.9$ Hz, 1.0 H; ArH); $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 24.64, 24.70, 27.97, 28.31, 31.01, 31.19$ (CH_2), 52.41, 53.22 (CH_3), 66.64, 67.03 69.80 (NCH_2), 129.55, 130.01, 136.22, 141.87, 144.02 (=CH, Ar); UV/Vis (H_2O): $\lambda (\epsilon) = 304$ (14600), 316 nm (16200).

(Z)-2: 650 mg (1.35 mmol) **(E)-2** wurden in 60 mL Wasser gelöst und 60 min mit UV-Licht bestrahlt ($\lambda = 312$ nm, Type-D89008-UV-Quelle, 6 W, Bioblock Scientific, Illkirch Cedex, Frankreich) bestrahlt. Anschließend wurde **(Z)-2** durch Gefrier-trocknung in quantitativer Ausbeute als farbloses Pulver erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 1.33\text{--}1.41$ (m, 14.4 H; CH_2), 1.74–1.88 (m, 8.0 H; CH_2), 3.02 (s, 12 H; CH_3), 3.26 (m, 8.0 H; NCH_2), 4.43 (s, 0.5 H; ArCH_2), 6.80 (s, 0.5 H; =CH), 7.40 (s, 2.0 H; ArH); UV/Vis (H_2O): $\lambda (\epsilon) = 293$ nm (5500).

(E)-2·(E)-3_{0.13}·1b_{0.87}·1c_{0.13}: 467.2 mg (0.96 mmol) **(E)-2**, 46.0 mg (0.13 mmol) **(E)-3**·2HCl, 949.6 mg (0.84 mmol) **1b** und 162.2 mg (0.13 mmol) **1c** wurden in 30 mL Wasser gelöst und 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Durch Gefrier-trocknung wurde das Produkt als farbloses, feines Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 1.33\text{--}1.42$ (m, 14.4 H; $(E)\text{-2-CH}_2$), 1.76 (m, 8.0 H; $(E)\text{-2-CH}_2$), 2.75 (s, 1.6 H; $(E)\text{-3-CH}_3$), 3.04 (s, 12 H; $(E)\text{-2-CH}_2$), 3.29 (m, 8.0 H; $(E)\text{-2-CH}_2$), 3.58–3.70 (m, 14.3 H; OH), 3.78–3.92 (m, 28.5 H; OCH, OCH_2), 4.23 (br. s, 0.5 H; $(E)\text{-3-ArCH}_2$), 4.68 (br. s, 0.5 H; $(E)\text{-2-ArCH}_2$), 5.05–5.10 (m, 7.1 H; OCH), 6.80 (m), 7.16 (br. s), 7.34 (m), 7.53 (m), 7.61 (br. s; ArH; =CH).

4: 150 mg (0.089 mmol) der polymeren Einschlußverbindung $(E)\text{-2}\cdot(E)\text{-3}_{0.13}\cdot\mathbf{1b}_{0.87}\cdot\mathbf{1c}_{0.13}$ wurden in 2.5 mL Wasser gegeben und 6 h bestrahlt. Anschließend wurde der Ansatz mit 100 mL Wasser aufgenommen und durch kontinuierliche Ultrafiltration gereinigt (Ultrafiltrationszelle Berghof, Eningen, Nadir-Polyethersulfonmembran 2000 Dalton, Hoechst, Frankfurt, 5 bar, 2.2 L Wasser/18 h). Nach Gefrier-trocknen wurde **4** als farbloses Pulver erhalten (70 mg, 0.042 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 1.33\text{--}1.41$ (m, 14.4 H; CH_2), 1.75 (m, 8.0 H; CH_2), 2.57 (s, 1.6 H; CH_3), 3.02 (s, 12 H; CH_3), 3.27 (m, 8.0 H; NCH_2), 3.56–3.70 (m, 2.9 H; OCH), 3.79–3.86 (m, 5.7 H; OCH, OCH_2), 3.98, 4.13, 4.33, 4.69 (1.6 H; CH, ArCH_2), 5.01–5.08 (m; OCH), 7.21, 7.31, 7.41 (2.1 H; ArH).

Eingegangen am 21. Mai 1997 [Z10463]

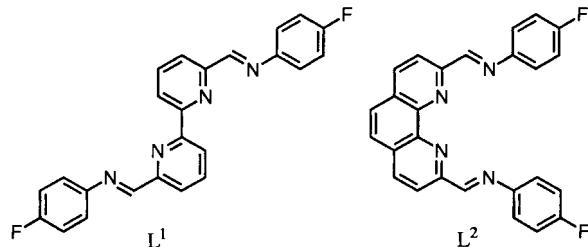
Stichwörter: Cyclodextrine • Photochemie • Polymere • Rotaxane • Supramolekulare Chemie

[1] a) Rotaxane sind Verbindungen, bei denen eine cyclische Komponente eine lineare Komponente umschließt. Es besteht keine kovalente Bindung zwischen den Komponenten, vielmehr blockieren sterisch anspruchsvolle Sperrgruppen, die an die lineare Komponente kovalent angeknüpft wurden, das Abfädeln des mechanisch gebundenen Ringes; b) I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723.

[2] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795; b) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *ibid.* **1995**, *95*, 2725; c) H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843; d) R. Jäger, F. Vögtle, *Angew.*

- Chem.* **1997**, *109*, 966; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 930; e) N. Solladié, J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1996**, *108*, 957 bzw. **1996**, *35*, 906; f) D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, A. M. Z. Slawin, *ibid.* **1997**, *109*, 752 bzw. **1997**, *36*, 728.
- [3] W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 286.
- [4] a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, *7*, 445; b) J. C. Chambron, V. Heitz, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1131; c) F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *Liebigs. Ann.* **1995**, 739.
- [5] a) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803; b) H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1303; c) R. Isnin, A. E. Kaiser, *ibid.* **1991**, *113*, 8188; d) G. Wenz, F. Wolf, M. Wagner, S. Kubik, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 729.
- [6] a) N. Ogata, K. Sanui, J. Wada, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 459; b) I. Yamaguchi, K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1811; c) M. B. Steinbrunn, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2139.
- [7] a) A. Harada, J. L. M. Kamachi, *Nature* **1992**, *356*, 325; b) G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 197; c) M. Born, H. Ritter, *ibid.* **1995**, *107*, 342 bzw. **1995**, *34*, 309; d) *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 471; e) T. Ooya, H. Mori, M. Terano, N. Yui, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 259.
- [8] Supramolekulare Aggregate sind auch deshalb interessant, weil sie es beispielsweise ermöglichen, elektrochemische (L. Echegoyen, P. L. Boulas, M. Gomez-Kaifer, *Angew. Chem.*, im Druck) oder photochemische Prozesse (V. Balzani, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10443; V. Ramamurthy, *ibid.* **1986**, *42*, 5753) in einer Umgebung definierter Geometrie zu untersuchen. Durch Bestrahlung mit Licht kann die supramolekulare Struktur fixiert werden (C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, J. Stumpf, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 337).
- [9] a) G. Wenz, B. Keller, *Macromol. Symp.* **1994**, *87*, 11; b) W. Herrmann, B. Keller, G. Wenz, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4966.
- [10] W. Herrmann, S. Wehrle, G. Wenz, *Chem. Commun.* **1997**, 1709.
- [11] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399.
- [12] Es wurde nicht untersucht, ob es gelingt, photochemisch oder thermisch die Rückreaktion, also die (Z)/(E)-Isomerisierung, zu bewirken.
- [13] Wahrscheinlich unterbinden die Tetraphenylcyclobutangruppen lediglich das Abfädeln der Ringe **1b**, da monomere Tetraphenylcyclobutane rasch von **1c** eingeschlossen werden [10]. Die Ringe **1b** blockieren aber die Wanderung der Ringe **1c**.

supramolekularen Chemie gerne eingesetzt, da sie stabile und wohldefinierte Komplexe mit Metallkationen bilden und so den Aufbau von molekularen Doppel- und Tripelhelicaten, Knoten, Netzwerken, Leitern, Catenanen, Rotaxanen^[1–4] und ähnlichen exotischen Strukturen^[5, 6] erleichtern. Derart kunstvolle molekulare Architekturen wurden dadurch möglich, daß mehrere Oligopyridineinheiten in oligomere oder makrocyclische, multitope Liganden eingebaut wurden. Die anschließende Koordinierung an Kupfer(I) oder vergleichbare Metallzentren gab schließlich den Anstoß zur Selbstorganisation in die hochgeordneten Strukturen. Die Stabilität der dabei entstehenden, tetraedrischen Komplexe reicht in der Regel dazu aus, daß Kupfer(I) selbst dann selektiv an die Oligopyridineinheiten koordiniert, wenn das Molekül über weitere Koordinationsstellen verfügt. Tatsächlich gibt es nur sehr wenige Fälle, in denen statt der Oligopyridineinheit eine andere Koordinationsstelle bevorzugt wird, und wo es geschieht, handelt es sich meist um sterisch ideal angepaßte Hohlräume.^[7] Wir beschreiben nun die Ergebnisse von Komplexierungsstudien mit den neuartigen multitopen Oligopyridinliganden **L**¹ und **L**², die dank ihrer Imineinheiten jeweils zwei unterscheidbare Bindungsstellen in enger Nachbarschaft enthalten.



L¹ und **L**² wurden aus 2,2'-Bipyridyl-6,6'-dicarbaldehyd^[8] bzw. 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd^[9] und 4-Fluoranilin in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-TsOH erhalten. Beide Liganden reagieren mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ ^[10] unter nahezu quantitativer Bildung von *tieffrünnen*, luftstabilen Feststoffen. Die Produkte zeigen keine Metall-Ligand-Charge-Transfer-Absorptionsbande (MLCT-Bande), wie sie für tetraedrische Kupfer(I)-Komplexe charakteristisch ist. Aus den Peaks in den FAB- und ES-Massenspektren wurde geschlossen, daß es sich bei den Substanzen um zweikernige Kupfer(I)-Komplexe handelt, die weder mit einkernigen noch mit polymeren Komplexen verunreinigt sind. Den Produkten kann daher die allgemeine Formel $[\text{Cu}_2\text{L}_2](\text{ClO}_4)_2$, $\text{L} = \text{L}^1, \text{L}^2$, zugeschrieben werden. Die direkte Beteiligung der Imineinheiten an der Koordinierung wurde durch Fest- und Flüssigphasen-FT-IR-Untersuchungen sowie durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigt. Die NMR-Studien deuten außerdem an, daß die beiden Liganden jeweils äquivalent und zentrosymmetrisch sind.

Die Strukturen der Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$ im Kristall (Abb. 1) werden am besten als doppelsträngige Helicate beschrieben, in denen die beiden Kupfer(I)-Kationen 2.885(2) bzw. 2.748(1) Å voneinander entfernt sind. Diese Metall-Metall-Abstände zählen zu den kürzesten, die jemals in anorganischen Helicaten gefunden wurden;^[11] sie ähneln denen in vielen kupferhaltigen Enzymen.^[12] Dennoch gibt es keinen Hinweis auf eine Kupfer-Kupfer-Bindung in diesen Komplexen. Jeder Ligand ist um die beiden Kupfer(I)-Ionen herumgefaltet, und dabei sind die Oligopyridineinheiten um die C-C-Bindung zwischen den beiden Pyridinringen verdrillt (um etwa 36° bei $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$). Interessanterweise befinden sich die Kupfer(I)-Zentren jeweils erheblich näher am Imin-

Kupfer(I)-Helicate mit verbrückenden statt chelatisierenden Oligopyridinliganden**

Raymond Ziessel,* Anthony Harriman,* Jean Suffert, Marie-Thérèse Youinou, André De Cian und Jean Fischer

Oligopyridinliganden können eine außergewöhnlich große Vielfalt an Kationen komplexieren und werden daher in der Analytik intensiv genutzt. Darüber hinaus werden sie in der

[*] Dr. R. Ziessel
Ecole Chimie, Polymères, Matériaux (ECPM)

Université Louis Pasteur (ULP)
Laboratoire de Chimie, d'Électronique et de Photonique Moléculaires
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 388416825
E-mail: ziessel@chimie.u-strasbg.fr

Prof. A. Harriman
ECPM, Laboratoire de Photochimie

Dr. J. Suffert
ULP, Centre de Neurochimie

Dr. M.-T. Youinou
ULP, Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse

Dr. A. De Cian, Prof. J. Fischer
ULP, Laboratoire de Cristallochimie et de Chimie Structurale

[**] Diese Arbeit wurden durch das Centre National de la Recherche Scientifique und die ECPM gefördert.