

THF liegt bei  $\delta = 1036$ .<sup>[19]</sup> Der Platzwechsel der  $\text{TeCl}_4$ -Moleküle deutet sich auch im kristallinen Zustand selbst bei 223 K anhand ihres Fehlordnungsverhaltens an.<sup>[13]</sup> Dagegen unterliegen die nur locker gebundenen THF-Moleküle nach dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  raschem Austausch.

Eingegangen am 20. Mai 1998 [Z11886]

**Stichwörter:** Nitride • Stickstoff • Tellur

- [1] R. Metzner, *Ann. Chim. Phys.* **1898**, 15, 250.  
 [2] B. D. Sharma, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 891; M. L. DeLucia, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2336.  
 [3] H. Bärnighausen, T. von Volkmann, J. Jander, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 571; H. Folkerts, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1011.  
 [4] H. Garcia-Fernandez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1210; siehe auch: N. Wiberg: Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.  
 [5] W. Strecker, W. Ebert, *Chem. Ber.* **1925**, 58, 2527.  
 [6] C. Mahr, Dissertation, Universität Marburg, **1928**.  
 [7] O. Schmitz-Dumont, B. Ross, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 1071.  
 [8] H. W. Roesky, J. Münzenberg, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 61.  
 [9] J. Münzenberg, H. W. Roesky, S. Besser, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2986.  
 [10] J. Passmore, G. Schatte, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2311.  
 [11] C. Lau, H. Krautscheid, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1375.  
 [12] C. Lau, B. Neumüller, K. Dehnicke *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 739.  
 [13] Kristallstrukturbestimmung von  $[\text{5} \cdot 4\text{THF}] \cdot 3.5\text{THF}$  ( $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{Cl}_{16}\text{N}_8\text{O}_{7.5}\text{Te}_{10}$ ,  $M_r = 2496.06$ ): Ein farbloser Kristall (ca.  $0.54 \times 0.54 \times 0.45\text{ mm}$ ) wurde auf einem Flächendetektorsystem (IPDS, Stoe) bei  $-50^\circ\text{C}$  mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069\text{ pm}$ , Graphitmonochromator) untersucht. Elementarzelle monoklin,  $a = 2291.7(2)$ ,  $b = 1222.7(1)$ ,  $c = 5356.0(5)\text{ pm}$ ,  $\beta = 101.74(1)^\circ$ ;  $V = 14694 \times 10^{-30}\text{ m}^3$ , Raumgruppe  $I2/a$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.257\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.53\text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 9184$ . Wegen raschen Intensitätsabfalls mit zunehmendem Beugungswinkel Datensammlung nur bis  $\theta = 24^\circ$ ,  $\Phi = 0-250^\circ$ ,  $\Delta\Phi = 1^\circ$ ,  $t = 1\text{ min}$  pro Aufnahme. Insgesamt 55355 Reflexe, 11290 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.060$ ), 7648 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ). Messung bei noch tieferer Temperatur war nicht möglich, da ab ca. 220 K offenbar ein Phasenübergang auftritt, bei dem entlang der ohnehin sehr großen  $c$ -Achse diffuse Streifen auftreten mit Maxima, die einer zweifachen Überstruktur entsprechen. Semiempirische Absorptionskorrektur (aus äquivalenten Reflexen), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix gegen alle  $F^2$ -Daten.<sup>[14]</sup> Die am  $\text{Te}_6\text{N}_8$ -Kern gebundenen  $\text{TeCl}_4$ -Moleküle zeigten starke Fehlordnungerscheinungen. Drei davon mußten durch Split-atom-Modelle beschrieben werden, die in zwei Fällen außer einer Rotationskomponente (um die N-Te-Bindung) auch eine Verschiebungskomponente aufwiesen. Alle Atome konnten, wie die des Kerns, mit individuellen anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Die vier am Kern koordinierten THF-Moleküle konnten – mit großen anisotropen Auslenkungsparametern – ohne Splitlagen verfeinert werden. Die 3.5 zusätzlich pro Molekül in Lücken der Packung eingebauten THF-Moleküle, eins davon auf einer zweizähligen Achse liegend, zeigten sehr starke Bewegung oder Fehlordnung. Ein mit Splitlagen für zwei THF-Moleküle verfeinertes Modell ergab  $wR_2 = 0.1182$  (alle Reflexe) und  $R = 0.0404$  (beobachtete Reflexe). Wegen der wenig befriedigenden Beschreibungsmöglichkeit der in diesem Lösungsbereich verschmierten Elektronendichte wurde jedoch dessen Beitrag zu den Strukturfaktoren im Wege einer Back-Fourier-Transformation<sup>[15]</sup> berechnet und vom Datensatz abgezogen. Danach konnte die Hauptstruktur  $[\text{5} \cdot 4\text{THF}]$  mit deutlich verbesserter Genauigkeit verfeinert werden ( $wR_2 = 0.0901$ ,  $R = 0.0348$ , Restelextronendichte  $0.95/$

$-0.79\text{ e \AA}^{-3}$ ). Auf diese Verfeinerung beziehen sich die hier dokumentierten geometrischen Angaben. Die bei 223 K bestimmte Struktur hat den Charakter einer Hochtemperatur-Form, bei der die Solvatmoleküle und die  $\text{TeCl}_4$ -Gruppen hohe Beweglichkeit bzw. Fehlordnung aufweisen. Wie die durchweg sinnvollen und gleichförmigen Auslenkungsellipsoide ( $U_{\text{aq}} = 0.054-0.083\text{ \AA}^2$ ) der Atome des  $[\text{Te}_6\text{N}_8]$ -Kerns zeigen, ist dieser davon kaum betroffen, so daß seine Geometrie kaum verfälscht sein dürfte. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101663 and CCDC-101664“ (das nach Back-Fourier-Transformation erhaltene bzw. das Fehlordnungsmodell) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXTL 5.03*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI (USA), **1996**.  
 [15] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 194–201.  
 [16] K. Gretenkord, E. Lührs, B. Krebs, zitiert in B. Krebs, F.-P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 235.  
 [17] J. P. Johnson, G. K. McLean, J. Passmore, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1687.  
 [18] F. W. B. Einstein, T. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 617.  
 [19] C. Lau, Dissertation, Universität Marburg, **1997**.

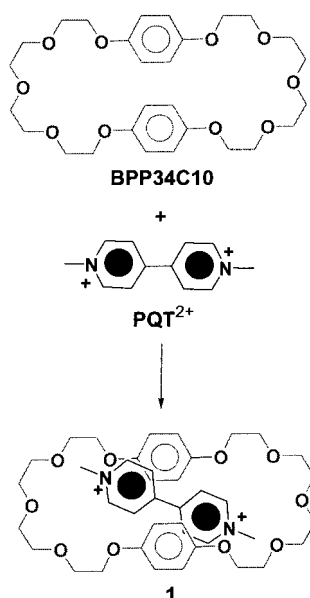
## Neuartige Bausteine für die Selbstorganisation von [2]Pseudorotaxanen: 1,2-Bis(pyridinium)ethan-Achsen und [24]Krone-8-Räder\*\*

Stephen J. Loeb\* und James A. Wisner

Der Nachweis des Einfädelns des Paraquat-Dikations  $\text{PQT}^{2+}$  in den Hohlraum von Bis(paraphenyl)[34]krone-10 (BPP34C10) unter Bildung des [2]Pseudorotaxans  $[(\text{BPP34C10})(\text{PQT})]^{2+}$  **1** war der Ausgangspunkt für die Entdeckung zahlreicher Molekülklassen mit mechanischen Verknüpfungen (Rotaxane, Catenane, molekularer Pendelbusse und Schalter) und ein Meilenstein der supramolekularen Chemie (Schema 1).<sup>[1]</sup> Inzwischen sind zahlreiche Wechselwirkungen bekannt, die zum Aufbau von Rotaxanen genutzt werden können:  $\pi$ -Stapeleffekte elektronenreicher und -armer Arene,<sup>[2]</sup> Wasserstoffbrückenbindungen zwischen sekundären Dialkylammonium-Ionen und Kronenethern<sup>[3]</sup> oder zwischen Amidien und makrocyclischen Lactamen,<sup>[4]</sup> hydrophobe Wechselwirkungen im Hohlraum von Cyclodextrinen<sup>[5, 6]</sup> sowie Metall-Ligand-Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetallionen und cyclischen Liganden.<sup>[7–9]</sup> In vielen dieser Systeme tragen Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen positiv geladenen Atomen einer Komponente und Lewis-

[\*] Prof. Dr. S. J. Loeb, J. A. Wisner  
 Department of Chemistry and Biochemistry  
 University of Windsor  
 Windsor, ON, N9B 3P4 (Kanada)  
 Fax: (+1) 519-973-7098  
 E-mail: loeb@uwindsor.ca

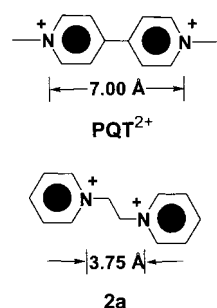
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.



Schema 1. Bildung des [2]Pseudorotaxans **1** durch Insertion der linearen dikationischen Achse PQT<sup>2+</sup> durch den Hohlraum des neutralen Kronenether-Rades BPP34C10.

basischen Atomen der anderen zur Bindung bei. Obwohl diese elektrostatischen Wechselwirkungen weder gerichtet noch ebenso gezielt einsetzbar sind wie Wasserstoffbrücken- oder Metall-Ligand-Bindungen, sind sie dennoch wichtig. Beispielsweise ist das PQT<sup>2+</sup>-Ion in **1** um 62° gegen die Senkrechte auf den Ring geneigt, weil dann die N<sup>+</sup>...O-Wechselwirkungen begünstigt und schwache C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ -Stapeleffekte auftreten können.<sup>[1]</sup>

Wir berichten hier über eine Synthese neuartiger [2]Pseudorotaxane, die auf einer Optimierung von N<sup>+</sup>...O-Wechsel-

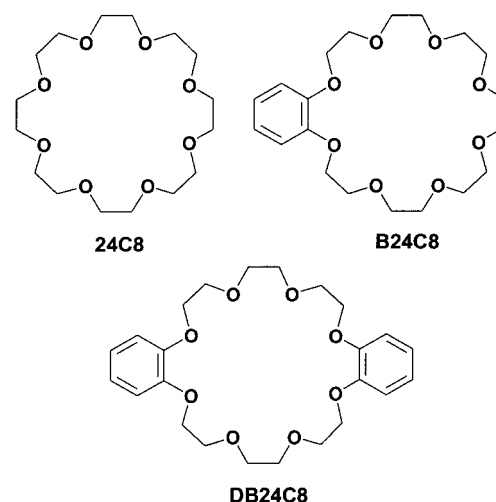


Schema 2. Unterschiedliche intramolekulare N<sup>+</sup>-N<sup>+</sup>-Abstände in den isomeren Pyridiniumionen PQT<sup>2+</sup> und [pyCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>py]<sup>2+</sup> **2a**.

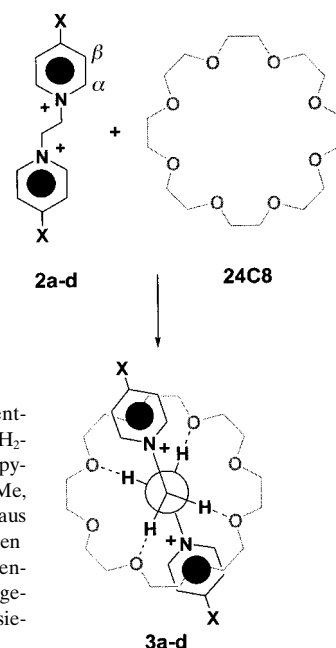
wirkungen zwischen Pyridiniumionen und einfachen Kronenethern basiert.<sup>[10]</sup> Der N<sup>+</sup>-N<sup>+</sup>-Abstand in PQT<sup>2+</sup> beträgt ca. 7.00 Å, im isomeren 1,2-Bis(pyridinium)ethan-Dikation **2a** dagegen nur ca. 3.75 Å (Schema 2). Nach Stoddart et al. ist die Wechselwirkung zwischen Dibenzylparaquat und Dibenzo[24]krone-8 (DB24C8) vernachlässigbar.<sup>[11, 12]</sup> Die N<sup>+</sup>...O-Wechselwirkungen sollten bei Verwendung von **2a** allerdings stärker sein: Aus der Untersuchung von Kalotten- und Computermodellen schlossen wir auf ein gutes Zusammenpassen der „Achse“ **2a** mit den 24gliedrigen Kronenether-„Rädern“

[24]Krone-8 (**24C8**), Benzo[24]krone-8 (**B24C8**) und DB24C8 (Schema 3). Schema 4 zeigt eine mögliche Anordnung dieser Pseudorotaxane, bei der zwei Sätze von N<sup>+</sup>...O-Wechselwirkungen und vier C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Ob diese Wechselwirkungen bei Fehlen einer  $\pi$ -Stapelung wie in **1** und verwandten Molekülen zur Stabilisierung der [2]Pseudorotaxane ausreichen, bleibt offen.

Die Zugabe eines Äquivalents **24C8** zu einer Lösung eines Äquivalents **2a**(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in MeCN führte zur Bildung des



Schema 3. Bildung von [2]Pseudorotaxanen aus **24C8**, **B24C8** und **DB24C8**.



Schema 4. Newman-Projektion entlang der C-C-Bindung der N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>-Einheit der Dikationen [Xpy-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>pyX]<sup>2+</sup> **2a-d**, (X = H, Me, Ph, CO<sub>2</sub>Et). Diese Kombination aus N<sup>+</sup>...O-Ion-Dipol-Wechselwirkungen und C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen könnte die mit **24C8** gebildeten [2]Pseudorotaxane stabilisieren.

[2]Pseudorotaxans **5a**. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Titration einer Lösung in MeCN bei 298 K bestimmten wir die Assoziationskonstante K<sub>a</sub> zu 165 M<sup>-1</sup>. Durch Variation des Substituenten X am Pyridiniumring können andere Achsen eingebaut und detailliertere Kenntnisse der bindenden Wechselwirkungen gewonnen werden. Tabelle 1 zeigt, wie die Stärke der Wechselwirkungen vom Substituenten X abhängt. Insbesondere wurden nach Einführung der elektronenziehenden Gruppe CO<sub>2</sub>Et mit allen drei Kronenethern die größten Assoziationskonstanten erhalten.

Der Einbau aromatischer Gruppen in die Kronenether ermöglicht die Bildung von  $\pi$ -Stapeln zwischen den Pyridiniumringen und den Catecholringen der Kronenether. In der Tat liefern die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Pseudorotaxane aus **2d** (X = CO<sub>2</sub>Et) und B24C8 (**4d**) bzw. DB24C8 (**5d**) eindeutige Hinweise auf eine  $\pi$ -Stapelung: Die  $\beta$ -Protonen der Pyridinreste sind hochfeldverschoben ( $\delta$  = 8.56, 8.36 und 8.14 für die Rotaxane mit **24C8**, **B24C8** bzw. **DB24C8**).

Tabelle 1. Assoziationskonstanten  $K_a$  und Freie Komplexbildungsenergien ( $\Delta G$ ) von **3a–d**, **4a–d** und **5a–d**, gebildet aus  $[XpyCH_2CH_2pyX]^{2+}$  **2a–d** und 24C8, B24C8 bzw. DB24C8 in MeCN bei 298 K.<sup>[a]</sup>

X	24C8		B24C8		DB24C8	
	$K_a$ [mol <sup>-1</sup> ]	$-\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$K_a$ [mol <sup>-1</sup> ]	$-\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$K_a$ [mol <sup>-1</sup> ]	$-\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
H ( <b>a</b> )	165	12.7	195	13.1	180	12.9
Me ( <b>b</b> )	105	11.6	205	13.2	230	13.5
Ph <sup>[b]</sup> ( <b>c</b> )	160	12.6	300	14.2	320	14.3
CO <sub>2</sub> Et <sup>[b]</sup> ( <b>d</b> )	320	14.3	740	16.4	1200	17.6

[a] Probenkonzentration  $2.0\text{--}5.0 \times 10^{-3}$  M. [b] Der chemische Austausch war auf der NMR-Zeitskala langsam, es traten Signale der komplexierten und der freien Verbindung auf.  $K_a$  wurde durch Integration der Daten einer 1:1-Mischung bestimmt. Alle anderen  $K_a$ -Werte wurden durch NMR-Titrations mit dem Program EQNMR ermittelt.<sup>[16]</sup> Geschätzter Fehler: <10% für  $K_a > 100$ .

Parallel dazu steigen der Wert von  $K_a$  von 320 über 740 auf  $1200\text{ M}^{-1}$  und die Intensität der Charge-Transfer-Absorptionsbande im UV-Spektrum bei ca. 370 nm (Abb. 1). Ferner

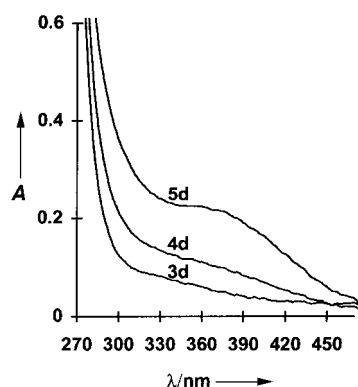


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren von **3d**, **4d** und **5d**. Die Intensität der Charge-Transfer-Bande bei 270–470 nm nimmt mit wachsender Zahl an  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen zu.

treten bei den  $\alpha$ - und den NCH<sub>2</sub>-Protonen von **3d–5d** deutliche Tieffeldverschiebungen um  $\delta = 0.20\text{--}0.31$  auf, die auf C–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Kronenethermoleküle hinweisen.

Diese Ergebnisse und die in Schema 4 vorgeschlagene Konformation werden durch die Struktur von  $[(EtO_2CpyCH_2CH_2pyCO_2Et)(DB24C8)]^{2+}$  **5d** im Festkörper gestützt<sup>[13]</sup> (py = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>). Abbildung 2 und 3 zeigen unterschiedliche Ansichten des auf die dikationische Achse aufgefädelt Makrocyclus DB24C8. Anhand dieser Darstellungen erkennt man, daß das [2]Pseudorotaxan 1. durch acht N<sup>+</sup>...O-Wechselwirkungen (N–O 3.76–4.88 Å) und 2. durch acht C–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen (die vier vorhergesagten zwischen den H-Atomen der Ethanbrücke und alternierenden Ether-O-Atomen sowie vier weitere zwischen den  $\alpha$ -Pyridinium-H-Atomen und den symmetrieäquivalenten O5-Atomen (C–O 2.36–2.66 Å) sowie 3. durch  $\pi$ -Stapel-Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen Catecholringen des Kronenethers und den elektronenarmen aromatischen Ringen sowie den Estergruppen des Pyridiniumsalzes stabilisiert wird.

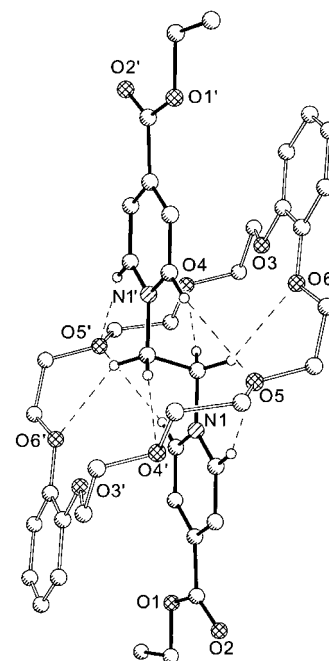


Abb. 2. Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von **5d** aus  $[EtO_2CpyCH_2CH_2pyCO_2Et]^{2+}$  **2d** und DB24C8 im Kristall.

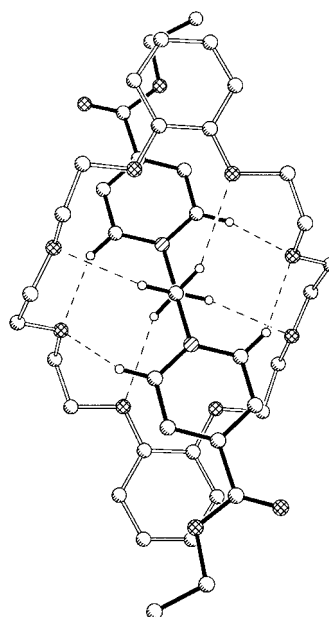


Abb. 3. Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von **5d** im Kristall, Blick entlang der C9–C9'-Bindung. Der Blickwinkel entspricht dem der Newman-Projektion in Schema 4. N<sup>+</sup>...O-Abstände [Å]: N1<sup>+</sup>–O3 4.88, N1<sup>+</sup>–O4 4.43, N1<sup>+</sup>–O5 3.76, N1<sup>+</sup>–O6 4.66 Å; C–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen (Abstände [Å] und Winkel [°]): H9A–O4' 2.54, H9B–O6' 2.66, H6A–O5 2.36, H7A–O5' 2.54; C9–H9A–O4' 165.0, C9–H9B–O6' 150.0, C6–H6A–O5 154.2, C7–H7A–O5' 141.0.

Durch Verwendung einer neuartigen molekularen Achse gelang uns die Synthese von [2]Pseudorotaxanen mit unsubstituierten Kronenethern. Da die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Komponenten leicht eingestellt und die Komponenten einfach zugänglich sind, erscheinen diese als gute Ausgangsverbindungen für den Aufbau komplexerer supra-

molekularer Systeme wie verknüpfte  $[n]$ Rotaxane und  $[n]$ Catenane.

### Experimentelles

Alle Pyridiniumbromide wurden nach Lit. [14] synthetisiert. Die  $\text{BF}_4^-$ -Salze wurden aus wässriger Lösung durch Zugabe von  $\text{NaBF}_4$  oder  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  ausgefällt und umkristallisiert. DB24C8 wurde von der Fa. Aldrich bezogen und in dieser Form eingesetzt. B24C8 und 24C8 wurden gemäß Lit. [15] hergestellt. Typischerweise wurden die [2]Pseudorotaxane durch Mischen äquimolarer Lösungen von **2a**( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub>–**2d**( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub> und dem Kronenether in MeCN synthetisiert. Ausgewählte Daten der [2]Pseudorotaxane ( $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$ ): **3d**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 9.27$  (d, 4H,  $J = 5.3$  Hz;  $\alpha$ -pyH), 8.56 (d, 4H,  $J = 5.3$  Hz;  $\beta$ -pyH), 5.40 (s, 4H;  $\text{NCH}_2$ ), 4.50 (q, 4H,  $J = 7.1$  Hz;  $\text{C(O)OCH}_2$ ), 3.50 (s, 32H;  $\text{OCH}_2$ ), 1.44 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz;  $\text{CH}_3$ ); ES-MS:  $m/z$  (%): 770 (5) [ $M - \text{BF}_4$ ]<sup>+</sup>, 341 (100) [ $M - 2\text{BF}_4$ ]<sup>2+</sup>. – **4d**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 9.24$  (d, 4H,  $J = 6.4$  Hz;  $\alpha$ -pyH), 8.36 (d, 4H,  $J = 6.4$  Hz;  $\beta$ -pyH), 6.80 (m, 4H; Ar), 5.46 (s, 4H;  $\text{NCH}_2$ ), 4.47 (q, 4H,  $J = 7.1$  Hz;  $\text{C(O)OCH}_2$ ), 4.02 (m, 4H,  $\text{ArOCH}_2$ ), 3.94 (m, 4H;  $\text{OCH}_2$ ), 4.83 (m, 8H;  $\text{OCH}_2$ ), 3.63 (m, 4H;  $\text{OCH}_2$ ), 3.43 (m, 4H;  $\text{OCH}_2$ ), 3.18 (m, 4H;  $\text{OCH}_2$ ), 1.44 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz;  $\text{CH}_3$ ); ES-MS:  $m/z$  (%): 818 (7) [ $M - \text{BF}_4$ ]<sup>+</sup>, 365 (100) [ $M - 2\text{BF}_4$ ]<sup>2+</sup>. – **5d**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $\delta = 9.24$  (d, 4H,  $J = 6.7$  Hz;  $\alpha$ -pyH), 8.14 (d, 4H,  $J = 6.7$  Hz;  $\beta$ -pyH), 6.74 (m, 8H; Ar), 5.58 (s, 4H;  $\text{NCH}_2$ ), 4.40 (q, 4H,  $J = 7.1$  Hz;  $\text{C(O)OCH}_2$ ), 4.00 (m, 24H;  $\text{OCH}_2$ ), 1.44 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz;  $\text{CH}_3$ ); ES-MS:  $m/z$  (%): 865 (12) [ $M - \text{BF}_4$ ]<sup>+</sup>, 389 (100) [ $M - 2\text{BF}_4$ ]<sup>2+</sup>.

Eingegangen am 28. April 1998 [Z11791]

**Schlagwörter:** Kronenverbindungen • Rotaxane • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie

- [1] B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1064–1066.
- [2] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196, zit. Lit.
- [3] 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.
- [4] R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 966–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 930–944, zit. Lit.
- [5] A. P. Lyon, D. H. Macartney, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 729–736, zit. Lit.
- [6] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, S. E. Boyd, M. Gómez-López, W. Hayes, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3062–3075.
- [7] H. Sleiman, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Airola, K. Rissanen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4734–4742.
- [8] P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3521–3524.
- [9] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Seki, O. Kamo, M. Imanari, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 899–900, zit. Lit.
- [10] Für ein aktuelles Beispiel von Wirt-Gast-Wechselwirkungen zwischen Kronenethern und Pyridiniumverbindungen siehe: M. Lämsä, J. Huuskonen, K. Rissanen, J. Pursiainen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 84–92.
- [11] M.-V. Martínez-Díaz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1991–1994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1904–1907.
- [12] Für ein Pseudorotaxan aus DB24C8 und einem Paraquat-artigen Molekül siehe: P. R. Ashton, S. J. Langford, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1387–1388.
- [13] Kristallstrukturdaten von **5d**( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub>: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 13.2421(4)$ ,  $b = 15.7037(5)$ ,  $c = 12.1739(4)$  Å,  $\beta = 94.909(1)^\circ$ ,  $V = 2522.3(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.308$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 45.0^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $T = 296$  K. Ein blaßgelber Kristall mit den Abmessungen  $0.2 \times 0.2 \times 0.3$  mm, der durch Dampfdiffusion von Isopropylether in eine Lösung von **5d** in MeCN erhalten wurde war, wurde auf einer Faser platziert. 3280 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0715$ ) wurden aus den Rahmendaten berechnet, die mit einem programmierten Scan (Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer) über eine Hemisphäre erhalten wurden. Der Zerfall ( $< 1\%$ ) wurde aus 50 Standarddatenrahmen bestimmt, die bei Beginn und Ende der Datensammlung gemessen wurden. Die systematisch fehlenden Diffraktionsdaten und die bestimmten Elementarzellenparameter waren im Einklang mit der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Lorentz-Polarisations- und semiempirische

Absorptionskorrektur, basierend auf redundanten Daten bei verschiedenen effektiven Azimut-Winkeln ( $\mu = 0.112$  cm<sup>-1</sup>, min./max. Transmission 0.221/0.492). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit einer Fourier-Synthese vervollständigt und mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen  $|F^2|$  verfeinert.  $R(F) = 0.0815$ ,  $wR(F^2) = 0.2271$ ,  $\text{GOF} = 1.033$ ,  $N_o/N_v = 3275/354$ . Alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Beiträge der Wasserstoffatome wurden als idealisiert angesehen. Die Streufaktoren und die Koeffizienten der anomalen Dispersion sind in der Programmbibliothek SHELXTL 5.03 enthalten (G. M. Sheldrick, Madison, WI (USA)). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101459“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [14] M. I. Attalla, N. S. McAlpine, L. A. Summers, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 74–78.
- [15] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [16] J. Hynes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 311–312.

## Transmembrantransport von Adenosin-5'-triphosphat unter Verwendung eines lipophilen Cholesteryl-derivats\*\*

Annett Kreimeyer, François André, Catherine Gouyette und Tam Huynh-Dinh\*

Zahlreiche Untersuchungen zum Auffinden von Wirkstoffvorstufen von Nucleosid-5'-monophosphaten sind veröffentlicht worden.<sup>[1]</sup> Über synthetische Transportsysteme für Nucleosid-5'-triphosphate wurde dagegen nur wenig berichtet.<sup>[2]</sup> Nach unserer Kenntnis gibt es gegenwärtig kein Nucleotidderivat, das in der Lage wäre, eine Membran zu durchtreten und dann seinen Nucleosid-5'-triphosphatrest freisetzt. So wurde zwar die effiziente Wirkung eines Phospholipidesters von 3'-Azido-3'-desoxythymidin (AZT) gegen HIV in vitro nachgewiesen, dazu war aber seine Verpackung in Liposomen erforderlich; die intrazelluläre Hydrolyse der Verbindung führte zu AZT-5'-monophosphat statt zum -5'-triphosphat.<sup>[3]</sup>

Wir haben bereits die Synthese von Acylnucleosid-5'-di- und -5'-triphosphaten als potentielle membranpermeable Wirkstoffvorstufen beschrieben.<sup>[4,5]</sup> Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet führten zur Synthese von Derivaten von Adenosin-5'-triphosphat (ATP). Wir berichten hier über unsere

[\*] Dr. T. Huynh-Dinh, Dr. A. Kreimeyer, C. Gouyette  
Unité de Chimie Organique  
URA CNRS 487, Département de BGM, Institut Pasteur  
28, rue du Docteur Roux, F-75724 Paris Cedex 15 (Frankreich)  
Fax: (+33) 1-45-68-84-04  
E-mail: hdt@pasteur.fr  
Dr. F. André  
Section de Bioénergétique, DBCM  
CEA-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette (Frankreich)

[\*\*] Wir danken Aline Bluzat für ihre hervorragende technische Hilfe bei den Experimenten zur Aufnahme von ATP in Liposomen und deren Herstellung sowie Francis Haraux und Jean-Michel Neumann für hilfreiche Diskussionen.