

Lösung des CBS-Katalysators **7** (0.7 g, 2.5 mmol) in THF (80 mL) gegeben. Man ließ noch 30 min rühren und versetzte die Reaktionsmischung dann mit gesättigter Ammoniumchloridlösung (70 mL). Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Pentan/Diethylether 1/1) gereinigt. Man erhielt den Ferrocenylalkohol **8d** (4.0 g, 89%, 99.5% *ee*) als orangefarbenen Feststoff (Schmp. 117°C). **8d** (4.0 g, 11.6 mmol) wurde in wasserfreiem Pyridin (30 mL) gelöst und mit Essigsäureanhydrid (20 mL) versetzt. Nach 18 h bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile bei 50°C im Ölpumpenvakuum entfernt. Der zähe Rückstand (4.5 g, 100%), der langsam zu einem roten Feststoff kristallisierte, bestand aus dem reinen Acetat **9** (Schmp. 127°C). Dieses Acetat (3.0 g, 8 mmol) wurde in Acetonitril (200 mL) gelöst und mit 37proz. Ammoniaklösung (40 mL) versetzt. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und dann in 10proz. Salzsäure (200 mL) gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether (4 × 20 mL) nachgewaschen. Der Rückstand wurde in 20proz. NaOH (200 mL) gelöst und das freie Amin mit Diethylether extrahiert (3 × 50 mL). Die organische Phase wurde getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum eingengt. Man erhielt reines **1d** (1.8 g, 66%) als orangegelben Feststoff (Schmp. 97°C).

Enantioselektive Allylierung von **2b** zu **4b** (Tabelle 1, Nr. 2): Der Ligand **1d** (70 mg, 0.2 mmol) und CuBr·Me₂S (3 mg, 0.02 mmol) wurden in THF (5 mL) gelöst und auf -90°C gekühlt. Anschließend gab man nacheinander **3a** (0.3 mL, 2.4 mmol) und **2b** (440 mg, 2.0 mmol) zu. Man ließ 18 h bei dieser Temperatur rühren und arbeitete dann mit gesättigter Ammoniumchloridlösung auf. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Diethylether/Pentan 1/50) gereinigt. Ausbeute: 370 mg (72%, S_N2'/S_N2 = 97:3) farblose Flüssigkeit. Der Enantiomerenüberschuß des chiralen Produktes wurde durch GC (CP-Chirasil-Dex CB) zu 87% *ee* bestimmt.

Eingegangen am 27. August 1998 [Z12344]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 379–381

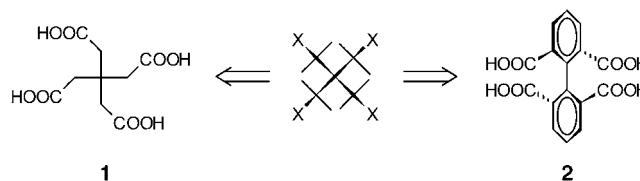
Stichwörter: Asymmetrische Katalyse • Ferrocene • Kupfer • Substitutionen

- [1] a) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395; b) O. Reiser, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 547.
 [2] a) T. Hayashi, M. Kawasura, Y. Kozumi, *Chem. Commun.* **1997**, 562; b) J. P. Janssen, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8025; c) R. Pretôt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 323; d) B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1104.
 [3] a) A. Commercon, M. Bourgain, M. Delaumeny, J. F. Normant, J. Villieras, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3837; b) P. Barsantai, V. Calo, L. Lopez, G. Marchese, F. Naso, G. Pesce, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 1085; c) C. C. Tseng, S. D. Paisley, H. L. Goering, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2884; d) J.-E. Bäckvall, M. Sellen, B. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6615; e) J.-E. Bäckvall, E. S. M. Persson, A. Bombrun, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4126; f) E. S. M. Persson, M. van Klaveren, D. M. Grove, J.-E. Bäckvall, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 351.
 [4] Der beste *ee*-Wert bei Kupfer(I)-katalysierten Allylierungen ist 42% *ee*: M. van Klaveren, E. S. M. Persson, A. del Villar, D. M. Grove, J.-E. Bäckvall, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3059.
 [5] L. Schwink, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 950.
 [6] R. Köster, G. Griasnow, W. Larbig, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 672, 1.
 [7] F. Langer, L. Schwink, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8229.
 [8] Ein Patentantrag mit Zeneca Ltd. wurde eingereicht.
 [9] Die absolute Konfiguration der Produkte **4** wurde in Analogie zu Literaturangaben bestimmt: a) L. Lardicci, P. Salvadori, A. M. Caporusso, R. Menicagli, E. Belgodere, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, 102, 64; b) L. Lardicci, R. Menicagli, P. Salvadori, *Gazz. Chim. Ital.* **1968**, 98, 738.

Selbstorganisation von 1,1'-Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarbonsäure unter Bildung eines achiralen Netzes mit chiralen Einheiten**

Petr Holý, Jiří Závada,* Ivana Císařová und Jaroslav Podlaha

Supramolekulare Selbstorganisation ist die spontane Assoziation molekularer Untereinheiten (Tektone) zu strukturell wohldefinierten, über nichtkovalente Bindungen (Synthone) verknüpften Aggregaten.^[1, 2] Die vielseitigsten Synthone für die Selbstorganisation organischer Tektone sind intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Nach diesem Konzept untersuchte man bisher vierfach funktionalisierte Moleküle mit tetraedrisch angeordneten Substituenten und konnte dabei deren faszinierende Fähigkeit zur Bildung diamantartiger Netze zeigen.^[3] Methantetraessigsäure **1** ist hierfür ein sehr typisches Beispiel.^[4] Wir interessieren uns für die über eine spontane Bildung von H-Brücken ablaufenden Selbstorganisation von 2,2',6,6'-tetrasubstituierten Biarylen,^[5, 6] die mit den vierfach substituierten Methanen topologisch verwandt sind. Denn wenn man z. B. das Konformer des Tektons **1** mit D_{2d}-Symmetrie entlang der Hauptachse streckt, entsteht allmählich (nach einer weiteren Änderung) das Gerüst der 1,1'-Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarbonsäure **2** (Schema 1).



Schema 1. Stereochemische Beziehungen zwischen den beiden Tektonen **1** und **2**.

Modellbetrachtungen mit einem H-Brücken-Paar als Synthone legen nahe, daß die Selbstorganisation der beiden topologisch verwandten Tektone **1** und **2** zu völlig unterschiedlichen Produkten führen sollte. Während das tetraedrische Tektone **1** von sich aus zur Bildung sesselförmiger, verzerrter cyclischer Hexamere neigt, aus denen ein dreidimensionales, diamantartiges Netz entsteht,^[3, 4] sollte das Biaryl **2** bevorzugt cyclische Tetramere bilden, was schließlich zu einem einschichtigen, „quadratischen“ Netz führen sollte (Abbildung 1).

In Übereinstimmung mit dieser A-priori-Analyse ergab die Kristallstrukturbestimmung^[7] der Tetrasäure **2**, daß die aromatischen Ringe der einzelnen Tektone nahezu senkrecht zueinander ausgerichtet^[10] sind (Abbildung 2) und ihre

[*] Dr. J. Závada, P. Holý
 Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
 Academy of Sciences of the Czech Republic
 166 10 Prag 6 (Tschechische Republik)
 Fax: (+420) 2-3111733
 E-mail: zavada@uochb.cas.cz
 I. Císařová, J. Podlaha
 Charles-University, Department of Inorganic Chemistry
 128 40 Prag 2 (Tschechische Republik)

[**] Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel der Tschechischen Republik gefördert (203/97/0025 und 203/96/0111).

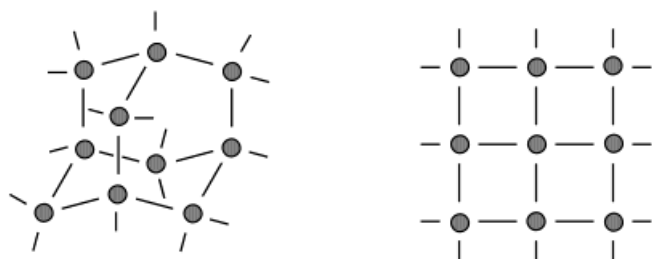


Abbildung 1. Schematische Darstellung des diamantartigen und des quadratischen Netzes.

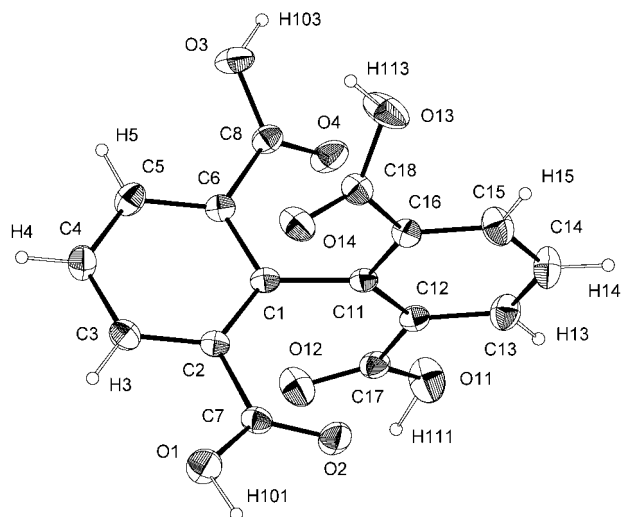


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2** mit der kristallographischen Numerierung.

Selbstorganisation über H-Brücken-Paare verläuft.^[11] Alle vier Carboxygruppen sind an der Bildung der intermolekularen H-Brücken beteiligt, was zu einem quasi-planaren Netz aus H-verbrückten cyclischen Tetrameren führt (Abbildung 3). Während das einzelne Tekton **2** D_{2d} -symmetrisch und dementsprechend achiral ist, weisen die durch Selbstorganisation gebildeten cyclischen Tetramere (in einer idealen Anordnung) eine einzigartige^[12, 13] D_4 -Symmetrie auf und sind deshalb chiral. Cyclische Tetramere gleicher Chiralität sind diagonal angeordnet, entlang den horizontalen und vertikalen Reihen des Netzes wechselt hingegen der Chiralitätssinn (Abbildung 4). Obwohl die tetramere Einheit selbst chiral ist, ist das unendliche einschichtige Gerüst als Folge der Kristallsymmetrie achiral. Die benachbarten Schichten sind zueinander versetzt gestapelt (und nicht miteinander verknüpft)^[14] (Abbildung 3).

Die Selbstorganisation des Biaryls **2** als Tekton führt also zu einer neuartigen supramolekularen Architektur, die prinzipiell noch auf drei entscheidende Arten optimiert werden kann. Als erstes kann man die tatsächliche Größe der einzelnen Einheiten z.B. durch vinyloge oder phenyloge Modifikationen^[15, 16] erheblich verändern. Als nächstes kann man die Chiralität der einzelnen makrocyclischen Einheiten auf das gesamte Netz^[17] ausdehnen, indem man chirale Biaryle als Tektone verwendet. Drittens kann man die Art der Stapelung der einzelnen Schichten durch Einführung geeigneter Substituenten in die 4,4'-Positionen des Biaryltek-

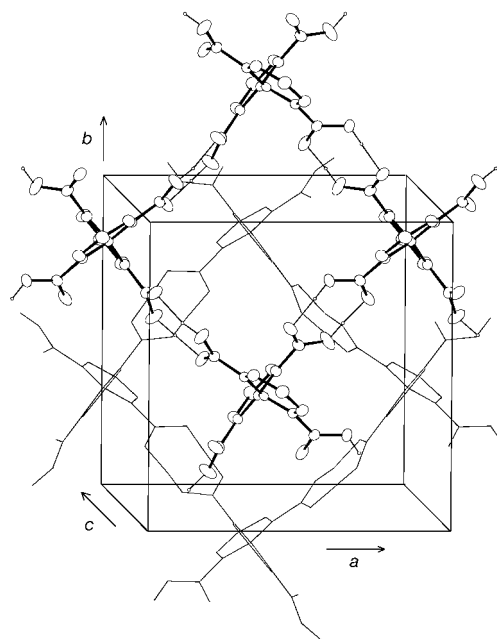


Abbildung 3. Selbstorganisation von **2** zu einschichtigen H-verbrückten Netzen und Stapelung benachbarter Schichten im Kristall (die Moleküle einer zweiten Schicht sind lediglich durch Striche wiedergegeben).

tons steuern.^[18, 19] Gelingt es, auf diesem Weg die Struktur erfolgreich zu optimieren, kann dies ein neuartiger Zugang zur Herstellung chiraler, poröser Feststoffe sein.^[20]

Experimentelles

2: Zu einer gerührten Suspension von 1,1'-Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarboxaldehyd^[21] (5.32 g, 20 mmol) in wässriger 0.3 M KOH-Lösung (100 mL) wurde bei 80 °C langsam (0.5 h) Kaliumpermanganat (8.69 g, 55 mmol) gegeben. Nach weiterem Erwärmen (1 h) wurde der Überschuss an Oxidationsmittel durch Zugabe mehrerer Tropfen einer 37proz. wässrigen Formaldehydlösung zerstört. Das ausgefallene Mangandioxid wurde abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen (100 mL). Die vereinigten

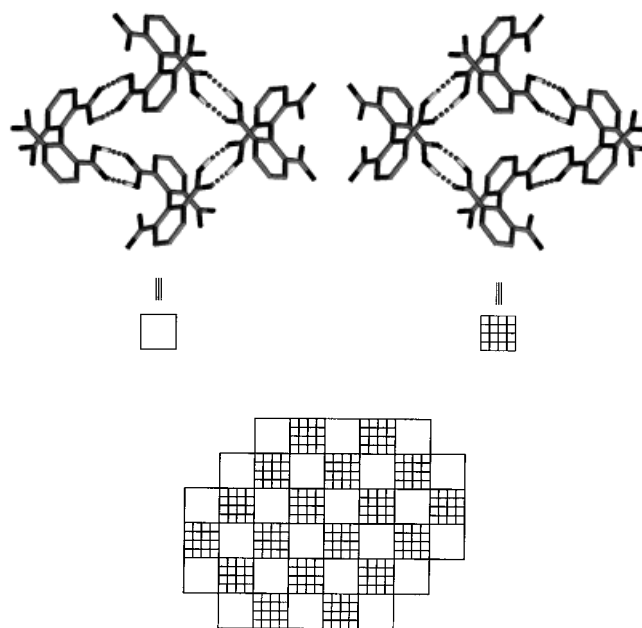


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Anordnung der cyclischen Tetramere mit entgegengesetzter Chiralität (karierte und leere Quadrate) in einer H-verbrückten Schicht im Kristall von **2**.

wäßrigen Filtrate wurden auf 100 mL eingengt, mit konz. Salzsäure auf pH 1 eingestellt und im Kühlschrank abgekühlt. Der dabei gebildete Niederschlag der Tetrasäure **2** wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5.41 g (82 %), Schmp. > 370 °C (> 350 °C^[22a] > 300 °C^[22b]). Einkristalle wurden durch langsames Abkühlen einer heißen wäßrigen Lösung gezüchtet.

Eingegangen am 11. August 1998 [Z12276]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 381–383

Stichwörter: Biaryle • Carbonsäuren • Chiralität • Kristall-Engineering • Wasserstoffbrücken

- [1] a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311–2327; b) G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1997**, 1475–1482; c) D. Su, X. Wang, M. Simard, J. D. Wust, *Supramol. Chem.* **1995**, 6, 171–178.
- [2] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397–408.
- [3] a) O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3747–3754; b) D. S. Reddy, D. C. Craig, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4090–4093; c) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 283–288.
- [4] O. Ermer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 856–860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 829–833.
- [5] P. Vojtišek, I. Císařová, J. Podlaha, Z. Žák, S. Böhm, M. Tichý, J. Závada, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 226–233.
- [6] M. Tichý, L. Ridvan, P. Holý, J. Závada, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 227–234.
- [7] Kristallstrukturdaten: C₁₆H₁₀O₈, *M_r* = 330.24, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), *a* = 11.862(2), *b* = 12.098(1), *c* = 21.0333(2) Å, *V* = 3018.4(6) Å³, *F*(000) = 1360, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.453 g cm⁻³ für *Z* = 8. Ein farbloses Plättchen mit den Maßen 0.30 × 0.19 × 0.11 mm wurde an einem CAD4-Diffraktometer vermessen bei 293(2) K (MoK α -Strahlung, λ = 0.71073 Å), θ -2 θ -Scan (θ_{max} = 25°). Von den im Bereich *h* = 0–13, *k* = 0–13 und *l* = 0–24 insgesamt gemessenen 2361 Reflexen wurden 1642 nach dem Kriterium *I* > 2 σ (*I*) als beobachtet gewertet. Die Daten wurden hinsichtlich der Lorentz-Polarisation korrigiert, die Absorption wurde vernachlässigt (μ = 0.119 mm⁻¹). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS86^[8]) gelöst und mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen *F*² verfeinert (SHELXL93^[9]). Die O-gebundenen H-Atome wurden isotrop verfeinert, die an C-Atome gebundenen wurden auf berechneten Positionen fixiert (*U*_{eq}(H) = 1.2 *U*_{eq}(C)). Die Verfeinerung konvergierte für 233 Parameter bei *R* = 0.0383, *R_w* = 0.0874 und GOF = 1.042. Die letzte Differenzkarte zeigte keine chemisch signifikanten Peaks. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102374“ 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).
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473.
- [9] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement from Diffraction Data*, Universität Göttingen, **1993**.
- [10] Der Diederwinkel zwischen den mittleren Ebenen der aromatischen Ringe beträgt 86.26(6)°. Die Atome, über die die Substituenten an die Arenringe gebunden sind, liegen allerdings bis zu 0.190(3) Å (C11) außerhalb der Arenebene. Die Carboxygruppen, deren H-Atome fixiert und verfeinert wurden, sind im wesentlichen planar, nehmen aber gegenüber den aromatischen Ringen, an die sie gebunden sind, unterschiedliche Orientierungen ein. So betragen die Diederwinkel zwischen der Ebene der Carboxygruppe und der des aromatischen Ringes, an den diese gebunden ist, 8.1(4)° für die C7-, 35.1(3)° für die C8-, 14.2(3)° für die C17- und 44.5(2)° für die C18-Carboxygruppe. Vermutlich ist der sterische Anspruch der Carboxygruppen zusammen mit der Kristallpackung hierfür verantwortlich.
- [11] Es gibt zwei kristallographisch unabhängige H-Brücken-Paare: Beide sind nahezu planar und weisen eine asymmetrische Anordnung der H-Atome auf, wobei eine O1 und O2 mit O12' und O11' verbindet und die andere O3 und O4 mit O14' und O13'.
- [12] Nach Eliel^[13] sind bisher keine organischen Verbindungen mit *D*₄-Symmetrie synthetisiert worden. Nach unserer Kenntnis gibt es auch in keiner der bisher bekannten Kristallstrukturen eine über H-Brücken gebildete Substruktur mit *D*₄-Symmetrie.
- [13] E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, **1994**, S. 79.
- [14] Der van-der-Waals-Durchmesser des ungefähr quadratischen Innenraums eines jeden cyclischen Tetramers beträgt etwa 5.6 Å, so daß dort jeweils der nahezu senkrecht zu dieser Einheit ausgerichtete Phenylring aus der benachbarten Schicht teilweise Platz findet. Auf diese Weise läßt sich die versetzte Stapelung der einzelnen Schichten zufriedenstellend erklären und ebenso die Tatsache, daß bei der Spaltung des Kristalls keine Vorzugsrichtung zu beobachten ist.
- [15] R. Leppkens, F. Voegtler, F. Luppen, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 926–933.
- [16] Die zur Tetrasäure **2** vinyloge Verbindung 1,1'-Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarboxylsäure läßt sich aus dem leicht zugänglichen^[21] 1,1'-Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarboxaldehyd in einer Stufe herstellen. P. Holý, J. Závada, I. Císařová, J. Podlaha, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Die Realisierbarkeit dieses Konzepts konnten wir bereits bei der kristallographischen Untersuchung^[5] des chiralen 2,2'-Bipyridin-3,3'-dicarbonsäure-1,1'-dioxids (C₂-Symmetrie) zeigen. Die Selbstorganisation dieser Verbindung über das H-Brücken-Synthon –N–O–H–O–CO– führt zur Bildung eines chiralen, „quadratischen“ Netzes.
- [18] Der Aufbau polarer Schichten ist relativ einfach, doch eine Stapelung, bei der die Schichten zur Deckung gebracht sind, bleibt für das Kristall-Engineering insgesamt eine große Herausforderung. Im vorliegenden Fall könnte man sich vorstellen, eine solche Stapelung dadurch herbeizuführen, daß man z.B. in das Tekton **2** je eine Carboxygruppe in die 4- und in die 4'-Position einführt und so ein zusätzliches Netz aus intermolekularen H-Brücken (senkrecht zum ursprünglichen) ermöglicht. Erst kürzlich wurde beschrieben, daß mit Hilfe solcher H-Brücken-Netze supramolekulare Bänder quervernetzt werden konnten.^[19]
- [19] G. T. R. Palmore, M. T. McBride, *Chem. Commun.* **1998**, 145–146.
- [20] M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1269–1271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1211–1213.
- [21] I. Agranat, M. Rabinovitz, W.-Ch. Shan, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1936–1940.
- [22] a) F. Mayer, *Chem. Ber.* **1911**, 44, 2298–2305; b) K. E. Pryor, G. W. Shipps, D. A. Skyler, J. Rebek, *Tetrahedron* **1998**, 4107–4124.

Hocheffiziente Synthese von Rotaxanen mit einem anionischen Templat**

Gosia M. Hübner, Jens Gläser, Christian Seel und Fritz Vögtle*

Verbindungen wie Rotaxane und Catenane bestehen aus nichtkovalent verknüpften Molekülen, die derzeit breites Interesse finden. Ihre Synthese bedarf meist einer Templat-assistenz, also der Präorganisation von Molekülbausteinen,

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, G. M. Hübner, J. Gläser, Dr. C. Seel
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49)228-735662
E-mail: voegtle@uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (Vo 145/47-1). Wir danken Prof. J. L. Sessler, University of Texas, Austin, für fruchtbare Diskussionen und die Zusammenarbeit bei Anionenkomplexierungen, Prof. K. Gloe, Universität Dresden, sowie Dr. H. Stephan, Forschungszentrum Rossendorf, für die Untersuchungen der Anionenextraktion aus wäßriger Phase sowie J. Flörke, C. Heim und A. Mohry für das Überlassen einiger Substanzen.