

5 min intensiv. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet (MgSO_4) und im Vakuum eingengt. Der verbleibende Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Ethylacetat, 5/1) gereinigt. Ausbeute: 1 g (68 %), amorpher Feststoff; Schmp. 112–113 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1830, 1750 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z : 597.42 [M^+]; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.38 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 2.01 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 3.66–3.76 (m, 3H), 4.06–4.13 (m, 2H), 4.22 (dd, J = 12.5 Hz, 4.2 Hz, 1H), 4.57 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 4.95 (dd, J = 9.6 Hz, 8.0 Hz, 1H), 5.09 (dd, J = 9.7, 9.7 Hz, 1H), 5.20 (dd, J = 9.7, 9.6 Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.1, 20.4, 20.5, 20.8, 59.9, 61.3, 68.0, 71.2, 72.2, 72.6, 75.7, 89.3 (qq, J = 34, 34 Hz), 100.2, 120.2 (q, J = 286 Hz), 121.1 (q, J = 287 Hz), 169.2, 169.3, 169.4, 170.2, 170.7; $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): δ = –0.94 (q, J = 8.6 Hz, 3F), –2.89 (q, J = 8.6 Hz, 3F).

14: 1 mmol (597 mg) HFA-Thr(TAcGlc) **10** und 1 mmol (164 mg) L-Phenylalaninamid werden in 20 mL wasserfreiem Ethylacetat 3 d bei Raumtemperatur gerührt (Reaktionskontrolle durch $^{19}\text{F-NMR}$). Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und reinigt den Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, 8/1). Ausbeute: 403 mg (68 %), amorpher Feststoff; Schmp. 75–78 °C; M_{ber} = 595.56, MS (MALDI-TOF): m/z : 618.19 [M^+ +Na], 635.25 [M^+ +K]; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): δ = 1.12 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 3.00 (dd_{ABX}, J = 14, 7.6 Hz, 1H), 3.13 (dd_{ABX}, J = 14, 5.8 Hz, 1H), 3.28 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 3.86 (m, 1H), 3.99 (dq, J = 5.0, 6.5 Hz, 1H), 4.09 (dd_{ABX}, $J = 12.3, 4.8 Hz, 1H), 4.28 (dd_{ABX}, $J = 12.3, 2.2 Hz, 1H), 4.61 (dd, J = 6.0, 8.0 Hz, 1H), 4.73 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 4.84 (dd, J = 8.0, 9.6 Hz, 1H), 4.98 (dd, J = 9.6, 9.9 Hz, 1H), 5.26 (dd, J = 9.6, 9.6 Hz, 1H), 7.21–7.33 (m, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): δ = 16.81, 20.52, 20.53, 20.63, 20.65, 38.93, 55.47, 60.25, 63.01, 69.80, 72.83, 72.95, 74.11, 78.91, 100.57, 127.94, 129.54, 130.55, 138.20, 171.17, 171.25, 171.59, 172.37, 174.19, 175.72.$$

17: Zu einer Lösung von 0.34 mmol (76.7 mg) Z-Ala-OH in CH_2Cl_2 werden unter Rühren bei Raumtemperatur nacheinander jeweils 0.34 mmol (46.8 mg) HOAt und 0.34 mmol (53.3 μL) DIC gegeben. Anschließend wird eine Lösung von 0.17 mmol (100 mg) O-(2,3,4,5-Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl)-L-threonyl-L-phenylalaninamid **14** in 1 mL DMF dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Nach 2 h wird die Reaktionsmischung eingengt, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und nacheinander jeweils dreimal mit Zitronensäure, gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluent: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, 10/1) gereinigt. Ausbeute: 101 mg (73 %), kristalliner Feststoff; Schmp. 190 °C, M_{ber} = 800.81, MS (MALDI-TOF): m/z : 823.23 [M^+ +Na], 839.12 [M^+ +K]; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): δ = 1.12 (d, J = 6.2 Hz, 3H), 1.30 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 3.04 (dd_{ABX}, $J = 14, 7.7 Hz, 1H), 3.17 (dd_{ABX}, $J = 14, 5.5 Hz, 1H), 3.90 (m, 1H), 4.07 (dd_{ABX}, $J = 12.3, 5.3 Hz, 1H), 4.14 (m, 1H), 4.16 (m, 1H), 4.28 (dd_{ABX}, $J = 12.3, 5.3 Hz, 1H), 4.45 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 4.60 (m, 1H), 4.77 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 4.85 (dd, $J = 9.6, 9.6 Hz, 1H), 5.01 (dd, $J = 9.6, 9.6 Hz, 1H), 5.05/5.10 (dd, $J = 12.5, 12.5 Hz, 2H), 5.27 (dd, $J = 9.6, 9.6 Hz, 1H), 7.15–7.35 (m, 10H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): δ = 16.47, 17.82, 20.53, 20.55, 20.65, 20.70, 38.62, 52.28, 55.75, 58.58, 63.08, 67.81, 69.80, 72.83, 73.17, 74.06, 76.44, 100.84, 127.98, 128.89, 129.03, 129.50, 129.60, 130.49, 138.25, 138.27, 158.50, 171.26, 171.40, 171.58, 172.42, 175.49, 175.87, 176.86.$$$$$$$$

Eingegangen am 26. Oktober 1998 [Z12564]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1414–1416

Stichwörter: Glycopeptide • Glycosylierungen

- [1] a) S. E. O'Connors, B. Imperiali, *Chem. Biol.* **1996**, 3, 803–812; b) R. A. Dwek, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 683–720; c) A. Varki, *Glycobiology* **1993**, 3, 97–130; d) A. Kobata, *Eur. J. Biochem.* **1992**, 209, 483–501.
 [2] R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 213–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 212–235, zit. Lit.
 [3] a) S. Hakamori, *Annu. Rev. Biochem.* **1981**, 50, 733–764, zit. Lit.
 [4] J. Montreuil, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1980**, 37, 157–223.
 [5] T. Feizi, R. A. Childs, *Trends Biochem. Sci.* **1985**, 10, 24–29; b) T. Feizi, *Nature (London)* **1985**, 314, 53–57.
 [6] C. M. Taylor, *Tetrahedron* **1998**, 54, 11317–11362, zit. Lit.
 [7] a) J. Kihlberg, J. Åhman, B. Walse, T. Drakenberg, A. Nilsson, C. Söderberg-Ahlén, B. Bengtsson, H. Olsson, *J. Med. Chem.* **1995**, 38,

161–169; b) M. F. Powell, T. Stewart, L. Otvos, Jr., L. Urge, F. C. A. Gaeta, A. Sette, T. Arrhenius, D. Thomson, K. Soda, S. M. Colon, *Pharm. Res.* **1993**, 10, 1268–1273.

- [8] J. F. Fisher, A. W. Harrison, G. L. Bundy, K. F. Wilkinson, B. D. Rush, M. J. Ruwart, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 3140–3143.
 [9] a) „Glycopeptide Syntheses“: M. Meldal in *Neoglycoconjugates: Preparation and Applications* (Hrsg.: Y. C. Lee, K. T. Lee), Academic Press, San Diego, **1994**, S. 145–198, zit. Lit.; b) H. Kunz, W. K.-D. Brill, *Trends Glycosci. Glycotechnol.* **1992**, 4, 71–82; c) H. Kunz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 297–311, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 294–308, zit. Lit.
 [10] R. E. Rodriguez, F. D. Rodriguez, M. P. Sacristán, J. L. Torres, G. Valencia, J. M. Garcia Anton, *Neurosci. Lett.* **1989**, 101, 89–94.
 [11] R. Polt, F. Porreca, L. Z. Szabò, E. J. Bilsky, P. Davis, T. J. Abbruscato, T. P. Davis, R. Horvath, H. Y. Yamamura, V. J. Hruby, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 7114–7118.
 [12] G. Arsequell, G. Valencia, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 2839–2876, zit. Lit.
 [13] a) M. Schuster, P. Wang, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1135–1136; b) G. F. Herrmann, P. Wang, G.-J. Shen, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1346–1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1241–1242.
 [14] J. Y. Roberge, X. Beebe, S. J. Danishefsky, *Science* **1995**, 269, 202–203.
 [15] a) F. Weygand, K. Burger, K. Engelhardt, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1461–1469; b) S. Fehn, Dissertation, Technische Universität München, **1995**.
 [16] a) G. Zemplén, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 990–993; b) B. Helferich, K.-F. Wedemeyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 562, 139–145.
 [17] a) H. Paulsen, M. Brenken, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 659–664; b) M. Elofson, B. Walse, J. Kihlberg, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 7613–7619.
 [18] a) R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 763–764, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 731–732; b) R. R. Schmidt, H. Gaden, H. Jatzke, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 330–333.
 [19] P. S. Chen, H. K. Mitchell, M. Neuweg, *Insect. Biochem.* **1978**, 8, 279–286.
 [20] L. A. Salvador, M. Elofson, J. Kihlberg, *Tetrahedron* **1995**, 51, 5643–5656.
 [21] a) M. Meldal, K. J. Jensen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 483–485; b) A. M. Jansson, M. Meldal, K. Bock, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6991–6994.

Tetrathiafulvalen-Gürtel mit großen Hohlräumen**

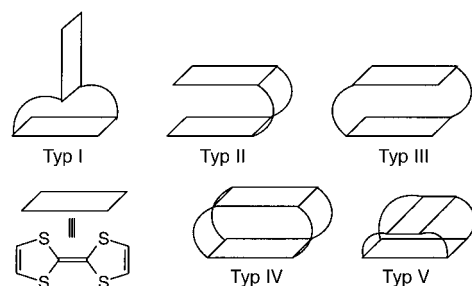
Klaus B. Simonsen, Niels Svenstrup, Jesper Lau, Niels Thorup und Jan Becher*

Die Fähigkeit des Organikers, Wirtmoleküle mit spezifischen Eigenschaften maßzuschneidern, hat eine enorme Auswirkung auf die Entwicklung der supramolekularen Chemie gehabt und zu einem tieferen Verständnis von Einschluß-Wechselwirkungen beigetragen.^[1] Diesbezüglich sind die Cyclophane eine wichtige Verbindungsklasse.^[2] Diese

[*] Prof. Dr. J. Becher, Dr. K. B. Simonsen, Dr. N. Svenstrup, Dr. J. Lau
 Department of Chemistry
 Odense University
 Campusvej 55, DK-5230 Odense M (Dänemark)
 Fax: (+45) 66-15-87-80
 E-mail: jbe@chem.ou.dk
 Prof. Dr. N. Thorup
 Department of Chemistry, Technical University of Denmark
 Lyngby (Dänemark)

[**] Diese Arbeit wurde von der Universität Odense (Doktorandenstipendien für K.B.S. und J.L.) und von der dänischen Wissenschaftsstiftung (Stipendium für N.S.) gefördert.

Moleküle liegen infolge ihres starren Gerüsts, das in erster Linie durch die aromatischen Einheiten bestimmt wird, als Konformere mit sehr großen Hohlräumen vor, die leicht geladene oder neutrale Gastmoleküle aufnehmen können.^[3] Die Einlagerung redoxaktiver Komponenten in die Cyclophane wäre in zweierlei Hinsicht von Nutzen, da sie zum einen die Wirt-Gast-Wechselwirkung durch den Einbau eines komplementären elektroaktiven Gastes erhöhen und zum anderen den Komplexbildungsvorgang elektrochemisch nachweisbar machen würde. Moleküle mit derartigen Eigenschaften wären attraktive Komponenten für die Sensortechnologie.^[4] Der π -Elektronendonator Tetrathiafulvalen (TTF)^[5] ist ein vielversprechender Baustein für die Herstellung elektrochemisch aktiver makrocyclischer Systeme mit spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften.^[6, 7] Von besonderem Interesse sind hierbei die Bis-Tetrathiafulvalenophane (TTF-Phane), da die beiden TTF-Einheiten eine Sandwichstruktur annehmen können, die sowohl intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den beiden Redoxseinheiten ermöglicht als auch generell die Wahrscheinlichkeit starker nichtkovalenter inter- und intramolekularer Wechselwirkungen erhöht.^[7b] Die doppelt verbrückten TTFs können in Form dreier Stereoisomere auftreten (Typ I–III; Schema 1).^[8–10]



Schema 1. Mögliche Isomere dimerer TTFs. Typ I und III wurden nur in der *trans*-Konfiguration dargestellt.

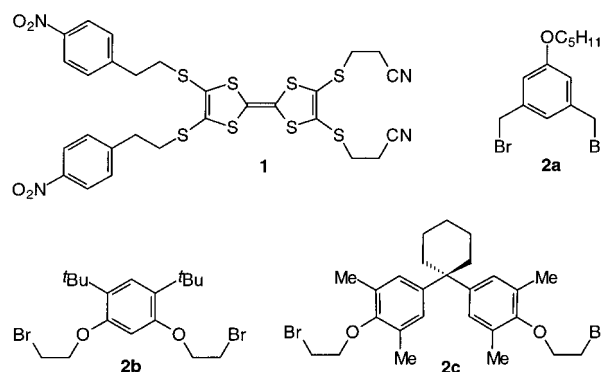
Bei den vierfach verbrückten TTF-Phanen sind zwei Typen zu unterscheiden: die Bis-TTF-Gürtel,^[11] in denen die beiden TTF-Einheiten parallel angeordnet sind (Typ IV, Schema 1), und die netzförmig überlagerten TTF-Phane mit orthogonal zueinander stehenden TTF-Einheiten (Typ V).^[12] Wegen der begrenzten Zahl möglicher Konformere bieten die Typen IV und V den bestmöglichen Zugang zu TTF-Phanen mit großen Hohlräumen.

Die Synthesen nahezu aller vor 1995 bekannten Bis-TTFs, einschließlich der einzigen beiden bekannten TTF-Gürtel, beruhen auf der Kupplung einer Bis-1,3-dithiol-Vorstufe,^[7b] wobei das TTF-Grundgerüst erst im letzten Syntheseschritt gebildet wird (die Herstellung eines der TTF-Gürtel basiert auf einer unüblichen Metathese-ähnlichen Dimerisierung).^[11a] Wir haben vor einigen Jahren eine neue Entschützungs-Realkylierungs-Methode zur Herstellung funktionalisierter TTF-Derivate entwickelt,^[13] die wir^[14] wie auch andere^[15] vielfach genutzt haben, um bereits vorgebildete TTFs in makrocyclische und supramolekulare Verbindungen einzubauen.

Wir stellen nun eine neue, schrittweise Synthese für TTF-Gürtel mit wohldefinierten Hohlräumen vor. Unsere anfäng-

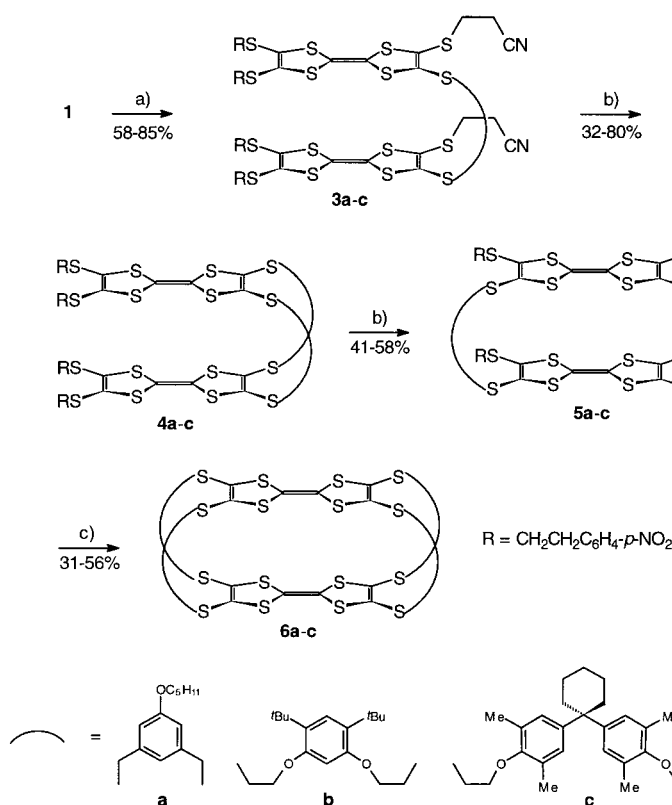
lichen Versuche, TTF-Gürtel über eine TTF-Vorstufe herzustellen, die nur eine Art von Schutzgruppe trägt, scheiterten. Vermutlich konnte mit diesem System nicht das erforderliche Maß an Selektivität erreicht werden. Das Studium von Modellsystemen legte jedoch nahe, daß die sequentielle, schrittweise Funktionalisierung der TTFs vollständig kontrolliert erfolgen kann, wenn ein TTF mit unterschiedlichen Schutzgruppen verwendet wird (ein TTF, in dem die Thiolate der 2,3-Positionen durch eine Cyanethylgruppe und die der 6,7-Positionen durch eine 4-Nitrophenylethylgruppe geschützt sind).^[16]

Die Schlüsselkomponente zum Aufbau der TTF-Gürtel, 2,3-(2-Cyanethylthio)-6,7-bis[2-(4-nitrophenyl)ethylthio]tetrathiafulvalen **1**, wurde über eine Standard-Kreuzkupplung synthetisiert.^[13c] Die zweifach alkylierenden Reagentien **2a–c**, die unter dem Gesichtspunkt ausgewählt wurden, dem



Gürtel sowohl Stabilität als auch Löslichkeit zu verleihen, ließen sich in drei Stufen ausgehend von 5-Hydroxyisophthalsäure, Resorcin bzw. 2,6-Dimethylphenol herstellen.^[17]

Die TTF-Gürtel **6a–c** wurden in vier Stufen synthetisiert (Schema 2).^[18, 19] Nach Abspalten einer der Schutzgruppen aus **1** unter Standardbedingungen^[13b,c] wurde das so erhaltene Monothiolat mit den Dibromiden **2a–c** (0.5 Äquiv.) alkyliert. Die resultierenden Bis-TTFs **3a–c** wurden chromatographisch gereinigt, isoliert und nachfolgend mit Cäsiumhydroxid (2 Äquiv.) in *N,N*-Dimethylformamid umgesetzt, um die beiden verbliebenen Cyanethyl-Schutzgruppen zu entfernen. Die neuerliche Alkylierung des jeweiligen Thiolates mit **2a–c** (1 Äquiv.) erfolgte in hochverdünnter Lösung. Durch chromatographische Reinigung wurden die Makrocyclen **4a–c** als einzig isolierbare Produkte erhalten. Die Strukturen von **4a–c** wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Plasmas-desorptions(PD)-Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse abgesichert. Im nächsten Schritt wurde je eine Schutzgruppe der beiden TTF-Einheiten in **4a–c** entfernt und das entstandene Dithiolat (eine Thiolatgruppe pro TTF) unter Hochverdünnungsbedingungen mit **2a–c** (1 Äquiv.) alkyliert. Die dreifach verbrückten TTFs **5a–c** lagen nach der Isolierung als nicht trennbare Gemische je zweier Diastereomere vor, die sich hinsichtlich ihrer Verknüpfung unterscheiden: In dem einen Isomer sind die TTFs über die 6,6'-Positionen, in dem anderen über die 6,7'-Positionen verbrückt.^[20] Im letzten Syntheseschritt wurden die beiden verbliebenen Schutzgruppen mit Base im Überschuß (3 Äquiv.) abgespalten. Nach erneuter Alkylierung mit **2a–c** in stark verdünnter Lösung



Schema 2. Synthese der TTF-Gürtelverbindungen **6a–c**. a) 1. CsOH · H₂O (1.05 Äquiv.), MeOH, DMF; 2. **2a–c** (0.5 Äquiv.); b) 1. CsOH · H₂O (2.1 Äquiv.), MeOH, DMF; 2. **2a–c** (1.0 Äquiv.), DMF, hohe Verdünnung; c) 1. CsOH · H₂O (3 Äquiv.), MeOH, DMF; 2. **2a–c** (1.0 Äquiv.), DMF, hohe Verdünnung. Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur durchgeführt.

und Chromatographie an Silicagel ließen sich **6a–c** in 32–56% Ausbeute isolieren.

Die Positiv-Ionen-PD-Massenspektren von **6a–c** zeigten die Molekülpeaks bei m/z 1418.6, 1762.9 bzw. 2171.2; es wurden keine Peaks für oligomere Produkte detektiert. Diese Befunde konnten NMR-spektroskopisch bestätigt werden.

In der Kristallstruktur von **6c** sind sowohl die Gürtelstruktur als auch der große Hohlraum deutlich zu erkennen (Abbildung 1).^[21] Die Elementarzelle enthält ein zentrosymmetrisches Gürtelmolekül, vier Moleküle Chloroform und ein Molekül Methanol (im Mittel zentrosymmetrisch, aber fehlgeordnet). Zwei der Chloroformmoleküle (C59–Cl1–Cl2–Cl3 und C59A–Cl1A–Cl2A–Cl3A) befinden sich innerhalb des geräumigen Hohlraums von **6c**, während die beiden anderen (C60–Cl4–Cl5–Cl6 und C60A–Cl4A–Cl5A–Cl6A) am Rand des Makrocyclen positioniert sind. Keines der Chloroformmoleküle scheint mit dem TTF-Gürtel starke Wechselwirkung einzugehen. Das Packungsdiagramm von **6c** (Abbildung 2) zeigt eine intermolekulare Stapelung zwischen je einer TTF-Einheit eines Gürtels und der inversionssymmetrischen TTF-Einheit eines benachbarten Gürtelmoleküls. Die TTF-Einheiten sind parallel zueinander angeordnet, jedoch leicht seitlich verschoben. Die

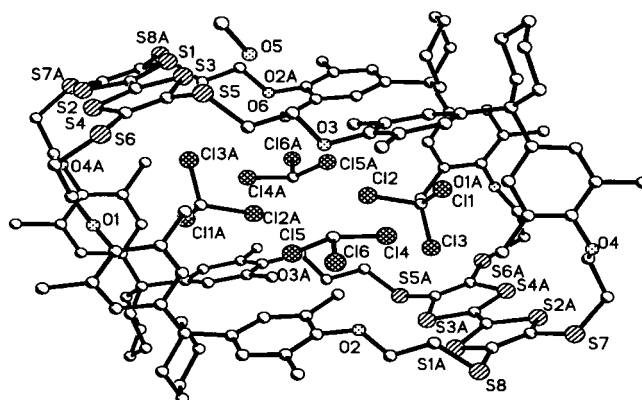


Abbildung 1. Ansicht der Molekülstruktur von **6c** einschließlich der Lösungsmittelmoleküle. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome und die Bezeichnung der Kohlenstoffatome verzichtet.

Entfernung zwischen den Ebenen dieser TTF-Moleküle beträgt 3.36 Å. Zwischen S2 und S3 ($1-x, -y, 1-z$) sowie zwischen S3 und S2 ($1-x, -y, 1-z$) bestehen zwei identische und mit 3.624 Å etwas kurze, nichtbindende S...S-Wechselwirkungen.

Ausgehend von einem neuartigen geschützten TTF konnten wir einen neuen Syntheseweg zur Herstellung von gürtelförmigen Bis-TTFs vorstellen und den synthetischen Nutzen dieser Methode anhand der Herstellung dreier TTF-Gürtel demonstrieren. Bei den TTF-Gürteln **6a–c** handelt es sich um stabile, isolierbare Verbindungen mit einem vielversprechenden Potential als Wirtmoleküle. Die Festkörperstruktur von **6c** legt dies nahe, da **6c** mit zwei Molekülen Chloroform innerhalb seines geräumigen Hohlraums kristallisiert. Erste Komplexierungsstudien (¹H-NMR) mit 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) und **6a** deuten auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten hin; nach Zugabe von **6a** (1 Äquiv.) zu einer Lösung von TCNQ in CDCl₃ verschwindet das TCNQ-Signal, und die Signale des Gürtelmoleküls werden breiter. Diese Ergebnisse lassen jedoch noch keine Rückschlüsse darüber zu, ob das Gastmolekül (TCNQ) tatsächlich im Hohlraum des Wirtmoleküls (**6a**) komplexiert ist oder ob es sich um eine Wechselwirkung außerhalb des TTF-Gürtels handelt. Eine definitive Aussage über die Art der Wechselwirkung ist ohne die Festkörperstrukturanalyse des Komplexes nicht möglich.

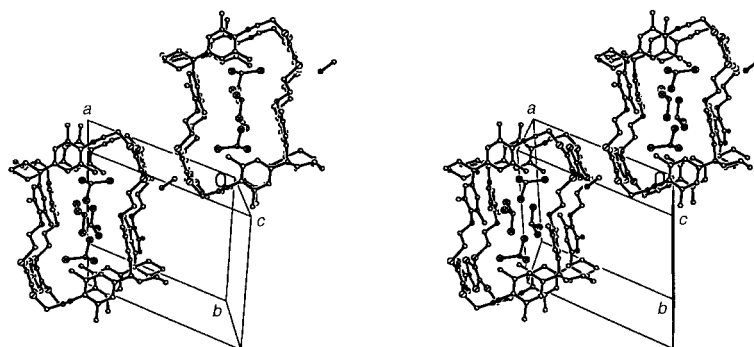


Abbildung 2. Stereodarstellung des Packungsdiagramms von **6c**.

Experimentelles

Die Synthese von **6c** ist repräsentativ für die allgemeine Durchführung einer Entschützungs-Realkylierungs-Reaktion.

6c: Eine Lösung von **5c** (180 mg, 0.09 mmol) in wasserfreiem DMF (23.0 mL) wurde 15 min mit N₂ entgast, über einen Zeitraum von 30 min tropfenweise mit einer Lösung von CsOH · H₂O (46 mg, 0.27 mmol) in wasserfreiem MeOH versetzt und weitere 30 min gerührt. Diese Lösung und eine entgaste Lösung von **2c** (48 mg, 0.09 mmol) in wasserfreiem DMF (25.0 mL) wurden unter N₂ gleichzeitig zu 30 mL wasserfreiem, entgastem DMF in einem 250-mL-Dreihalskolben gegeben. Die Zugabe erfolgte unter Hochverdünnungsbedingungen (3.0 mL h⁻¹) mit einer Perfusor-Pumpe (Perfuser, Secura, Braun AG). Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung 4 h gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die säulenchromatographische Reinigung (Silicagel; CH₂Cl₂/Cyclohexan, 3/1; R_f = 0.5) des orangefarbenen Feststoffes lieferte nach Entfernen des Lösungsmittels **6c** als hellorangefarbenes, kristallines Pulver. Nach Umkristallisation aus CHCl₃/MeOH konnte **6c** in Form orangefarbener Kristalle isoliert werden (0.060 g, 32%). Schmp. > 250 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.83–6.80 (2 × s, 12H; ArH), 4.40–3.70 (m, 12H, OCH₂CH₂S), 3.30–2.95 (m, 12H, OCH₂CH₂S), 2.17 (br.s, 24H, CH₃), (br.s, 16H, CH₂CCH₂), 1.43 (br.s, 24H, CH₂CH₂CH₂); PD-MS: m/z: 1085 [M²⁺], 2172 [M⁺]; Elementaranalyse (%): ber. für C₁₁₆H₁₃₆O₈S₁₆ · 3 CHCl₃ (2171.3): C 55.50, H 5.54; gef.: C 55.90, H 5.42; Cyclovoltammogramm (in CH₂Cl₂, vs. Ag/AgCl): E_{1/2} = 0.58, 0.91 V.

Eingegangen am 20. Oktober 1998

veränderte Fassung am 12. Januar 1999 [Z 12548]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1417–1420

Stichwörter: Cyclophane · Festkörperstrukturen · Makrocyclen · Supramolekulare Chemie · Tetrathiafulvalene

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319.
- [2] a) F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry*, Wiley, Chichester, **1993**; b) F. Diederich in *Cyclophanes. Monographs in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, London, **1991**.
- [3] C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 542–563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 528–549.
- [4] P. L. Boudas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 226–258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 216–247.
- [5] a) G. Schukat, A. M. Richter, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1987**, 7, 155–240; b) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1993**, 14, 245–390; c) G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Rep.* **1996**, 18, 1–294.
- [6] T. Jørgensen, T. K. Hansen, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 41–51.
- [7] a) M. Adam, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 439–459; b) T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 203–211.
- [8] Zweifach verbrückte Bis-TTFs des Typs I: a) Z.-T. Li, J. Becher, *Chem. Commun.* **1996**, 639–640; b) M. B. Nielsen, Z.-T. Li, J. Becher, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1175–1187.
- [9] Zweifach verbrückte Bis-TTFs des Typs II: a) T. Tachikawa, A. Izouka, R. Kumai, T. Sugawara, Y. Sugawara, *Solid State Commun.* **1992**, 82, 19–20; b) T. Tachikawa, A. Izouka, T. Sugawara, *Solid State Commun.* **1993**, 88, 107–108; c) K. B. Simonsen, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis* **1997**, 1399–1404; d) E. Aqad, J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. Y. Khodorkovsky, L. Shapiro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2775–2776; e) P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Rault-Berthelot, A. Riou, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1743–1757.
- [10] Zweifach verbrückte Bis-TTFs des Typs III: a) J. Ippen, C. Tao-pen, B. Starker, D. Schweitzer, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 51–52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 67–69; b) F. Bertho-Thoraval, A. Robert, A. Souizi, K. Boubekeur, P. Batail, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 843–845; c) M. Badri, J. P. Majoral, F. Gonce, A.-M. Caminade, M. Salle, A. Gorges, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 6343–6346; d) K. Takimiya, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *Chem. Lett.* **1995**, 735–736; e) J. Lau, P. Blanchard, A. Riou, M. Jubault, M. P. Cava, J. Becher, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4936–4942; siehe auch Lit. [8b, 9c, e]; zweifach verbrückte Tetraselenafulvalenophane: K. Takimiya, A. Oharuda, A. Morikami, Y. Aso, T. Otsubo, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 640–642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 619–622.
- [11] a) M. Adam, V. Enkelmann, H.-J. Räder, J. Röhrich, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 331–333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 309–310; b) K. Matsuo, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Chem. Lett.* **1995**, 523–524.
- [12] a) J. Tanabe, T. Kudo, M. Okamoto, Y. Kawada, G. Ono, A. Izuoka, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **1995**, 579–580; b) K. Takimiya, Y. Shibata, K. Imamura, A. Kashihara, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5045–5048; c) K. Takimiya, K. Imamura, Y. Shibata, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5567–5574; c) M. B. Nielsen, N. Thorup, J. Becher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 1305–1308; d) J. Tanabe, G. Ono, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kudo, T. Saito, M. Okamoto, Y. Kawada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 296, 61–76.
- [13] a) N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis* **1994**, 809–812; b) J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mørk, N. Svenstrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2715–2716; c) K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, P. Mørk, G. J. Kristensen, J. Becher, *Synthesis* **1996**, 407–418.
- [14] Für die Entwicklung von Makrocyclen in unserem Labor siehe: K. B. Simonsen, J. Becher, *Synlett* **1997**, 1211–1220, zit. Lit.
- [15] a) S. Scheib, M. P. Cava, J. W. Baldwin, R. M. Metzger, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1198–1204; b) C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, L. M. Goldenberg, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1189–1197; c) Y. Le Bras, M. Sallé, P. Leriche, C. Mingotaud, P. Richomme, J. Möller, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2393–2396.
- [16] Mit Caesiumhydroxid wird die 2-Cyanethylgruppe eher als die 2-(4-Nitrophenyl)ethylgruppe abgespalten. Die langsame Zugabe der Base in vier aufeinanderfolgenden Schritten ermöglicht daher ein stufenweises Entfernen der Schutzgruppen.
- [17] Die Verbindung **1** wurde über eine Standard-Kreuzkupplung^[13] durch Erwärmen einer 1:1-Mischung aus 4,5-Bis(2-cyanethylthio)-1,3-dithiol-2-on und 4,5-Bis(2-(4-nitrophenyl)ethylthio)-1,3-dithiol-2-thion in frisch destilliertem Triethylphosphit synthetisiert. Die experimentellen Details der Herstellung von **1** und **2a–c** werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [18] Nach Chromatographie an Silicagel und Entfernung des Lösungsmittels lagen die Verbindungen **3–6** analytisch rein vor. Für alle neuen Verbindungen konnten zufriedenstellende spektroskopische (¹H- und ¹³C-NMR) und spektrometrische Daten (PD-MS), Cyclovoltammogramme und Elementaranalysen erhalten werden.
- [19] Sowohl die Zwischenprodukte **3–5** als auch die TTF-Gürtelverbindungen **6** können im Unterschied zu einer ganzen Reihe anderer Bis-TTF-Sandwichkomplexe ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen an der Luft gehandhabt werden. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Starrheit der Gürtel intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den beiden redoxaktiven Einheiten unterbindet, die andernfalls das Redoxpotential erniedrigen würden.
- [20] Dieses Isomer ist chiral, doch es wurde kein Versuch zur Trennung der beiden Enantiomeren unternommen.
- [21] Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, orangefarbene Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer heißen Lösung von **6c** in CHCl₃/MeOH in einem Dewar-Gefäß auf Raumtemperatur erhalten. Kristallstrukturdaten von **6c** · 4 CHCl₃ · CH₃OH (C₁₂₁H₁₄₄Cl₁₂O₉S₁₆): M_r = 2680.72, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, a = 16.002(3), b = 16.203(3), c = 16.415(3) Å, α = 114.68(3), β = 117.82(3), γ = 93.25(3)°, V = 3248.4(11) Å³, Z = 1, ρ_{ber.} = 1.370 g cm⁻³, F(000) = 1402, graphitmonochromatisierte MoKα-Strahlung, λ = 0.71073 Å, T = 120(2) K; Kristallgröße: 0.30 × 0.13 × 0.10 mm, μ = 0.567 mm⁻¹, min./max. Transmission 0.85/0.95. Die Intensitäten der 26379 Reflexe wurden mit einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer über 99.7% einer kompletten Hemisphäre gemessen (θ_{max} = 23.26°); R_{int} = 0.0664. Für die Strukturaufklärung, Verfeinerung und Erstellung der Illustrationen wurden das Programmpaket SHELXTL (G. M. Sheldrick, SHELXTL Users Manual, Version 5.0, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI (USA), **1994**) und SHELX-97 (G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**) verwendet. Die Verfeinerung der 706 Parameter mit allen 9299 unabhängigen Reflexen führte zu R₁ = 0.0824 (F_o > 4σ(F_o)). Die Wasserstoffatome

wurden in den berechneten Positionen berücksichtigt; max./min. Restelektronendichte $1.06/-0.89 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-115498“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Das Sammeln von Licht und die Energieübertragung in neuen konvergent aufgebauten Dendrimern**

Sylvain L. Gilat, Alex Adronov und Jean M. J. Fréchet*

Ein Charakteristikum dendritischer Makromoleküle sind die zahlreichen peripheren Kettenenden, die alle einen einzigen Kern umgeben.^[1] Wenn es gelänge, eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen diesen vielen Kettenenden und dem Initiator (dem Brennpunkt) des Dendrimers einzuführen, könnte der Kern des Makromoleküls durch Ereignisse beeinflusst werden, die ursprünglich mit weitaus höherer Wahrscheinlichkeit an der Peripherie des Dendrimers eintreten.^[2] Nach diesem Prinzip gelang es uns, durch die Funktionalisierung eines Dendrimers mit geeigneten, miteinander wechselwirkenden Chromophoren, eine lichtsammelnde Antenne aufzubauen.^[3] In diesen Farbstoff-tragenden Dendrimern wird das Licht von den zahlreichen peripheren Chromophoren auf den zentralen fluoreszierenden Kern fokussiert; die Effizienz ist bemerkenswert hoch und der Mechanismus unabhängig von der dendritischen Struktur. Diese neue Strategie unterscheidet sich also von allen früheren Ansätzen zum Energie- oder Elektronentransfer in dendritischen Strukturen,^[4] bei denen die Übertragung durch „Through-bond“- oder „Hopping“-Prozesse erfolgte.

Die Anordnung der terminalen Chromophore sorgt für einen großen Gesamtquerschnitt zur Energieaufnahme, sie wirkt in den vorliegenden Makromolekülen als Antenne bei der Sammlung von Licht; der zentrale Farbstoff (Abbildung 1) dagegen fungiert als Fluoreszenzsonde, deren Emission anzeigt, daß die Energie tatsächlich auf eine einzige, räumlich begrenzte Stelle übertragen wurde. Darüber hinaus tragen sowohl die peripheren Chromophore als auch der zentrale Farbstoff zur Absorption des gesamten Makromole-



Abbildung 1. Molekülmodell (MM3) des G-4-Dendrons. Die peripheren Donorchromophore umgeben den zentralen Akzeptor (dunkelgrau dargestellt).

küls bei. Ihre individuellen Absorptionen erfolgen in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen, so daß die Absorption des gesamten Makromoleküls besonders breit ist und einen größeren Spektralbereich abdeckt als der zentrale Farbstoff allein. Durch den Energietransfer wird diese breite Absorption in eine schmale Emission des zentralen Laserfarbstoffs umgewandelt. Solch ein Farbstoff-tragendes Dendrimer ist also eine räumliche und spektrale Fokussiereinrichtung: Die Energie eines jeden Photons beliebiger Wellenlänge, das irgendwo in dieser Anordnung von Chromophoren absorbiert wird, wird auf einen einzigen Punkt übertragen und in Form einer relativ schmalbandigen Emission wieder abgegeben.

Dieser Vorgang erinnert an den primären Prozeß bei der Photosynthese, bei dem Sonnenenergie, die irgendwo in einer Anordnung von Hunderten von Chlorophyllmolekülen absorbiert wird, mit hohem Wirkungsgrad auf ein einziges Reaktionszentrum übertragen wird.^[5] Für Dendrimere gilt, je höher die Generation, desto größer ist die Zahl der endständigen Gruppen, die den Kern umgeben,^[1] und desto größer ist der Querschnitt für die Energiesammlung. Mit der Generation G- x ($x = 1-4$) nimmt auch der mittlere Abstand zwischen dem Kern und den peripheren Gruppen zu. Bedenkt man die Größe dendritischer Makromoleküle,^[1] ist eine Energieübertragung von der Peripherie zum Kern über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen am wahrscheinlichsten. Nach Försters Theorie^[6, 7] nimmt die Effizienz der Energieübertragung mit der inversen sechsten Potenz des Abstands zwischen den beteiligten Chromophoren ab. Es mußte also geprüft werden, ob diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung stark genug ist, um eine – auch bei höheren Generationen – effiziente Energieübertragung zu erreichen.

Um dieses Konzept zu verwirklichen, unterzogen wir die kommerziell erhältlichen Chromophore im Hinblick auf ihre Eigenschaften einer sorgfältigen Prüfung.^[8] Wir entschieden uns schließlich für den Laserfarbstoff Cumarin 2 als endständigen Donorchromophor und für Cumarin 343 als fokalen Akzeptorfarbstoff (Schema 1). In diesen Molekülen kommt es infolge ihrer hohen Extinktionskoeffizienten und großen

[*] Prof. J. M. J. Fréchet, A. Adronov
Department of Chemistry, 718 Latimer Hall
University of California at Berkeley
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Fax: (+1) 510-643-3079
E-mail: frechet@cchem.berkeley.edu

S. L. Gilat
Bell Laboratories, Murray Hill, NJ 07974 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch das AFOSR-MURI-Programm und ein Graduate Research Stipendium (A.A.) von der Eastman Kodak Company unterstützt.