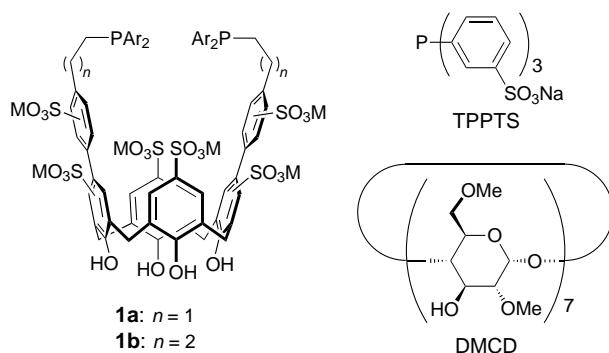


Wasserlösliche Calix[4]aren-Phosphan-Liganden für Metallkomplexe mit katalytischer Doppelfunktion: Zweiphasen-Hydroformylierung wasserunlöslicher Alkene**

Shoichi Shimizu,* Seiji Shirakawa, Yasuyuki Sasaki und Choichiro Hirai

Die intensiven Anstrengungen bei der Planung und Entwicklung umweltverträglicher chemischer Verfahren spiegeln die international übereinstimmende Auffassung von „Grüner Chemie“ wider.^[1] Die Hydroformylierung von Propen nach dem Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren,^[2] die durch einen wasserlöslichen Rhodiumkomplex mit Natriumtriphenylphosphantrisulfonat TPPTS (siehe Schema 1) katalysiert wird, wurde häufig diskutiert,^[3] weil bei diesem Prozess ausschließlich Wasser als Reaktionsmedium dient und der Katalysator durch einfaches Dekantieren zurückgewonnen werden kann. Da aber in diesem Verfahren nur ausreichend wasserlösliche Alkene verwendet werden können, hat man eine Reihe von Varianten entwickelt und überwiegend an Oct-1-en getestet: Hierzu zählen die Zugabe von Cosolventien,^[4] Promotorliganden^[5] oder partiell methylierten β -Cyclodextrinen (β -CDs)^[6] sowie die Verwendung oberflächenaktiver Phosphane,^[7] temperaturabhängiger Phasentransferkatalysatoren^[8] oder β -CD-modifizierter Diphosphane^[9] anstelle von TPPTS. Keine dieser Methoden erwies sich jedoch als perfekt, da bei allen die Isolierung der Produkte erschwert ist^[10] und in manchen Fällen die Aktivität der Katalysatoren nach einigen Reaktionsschritten deutlich nachlässt.

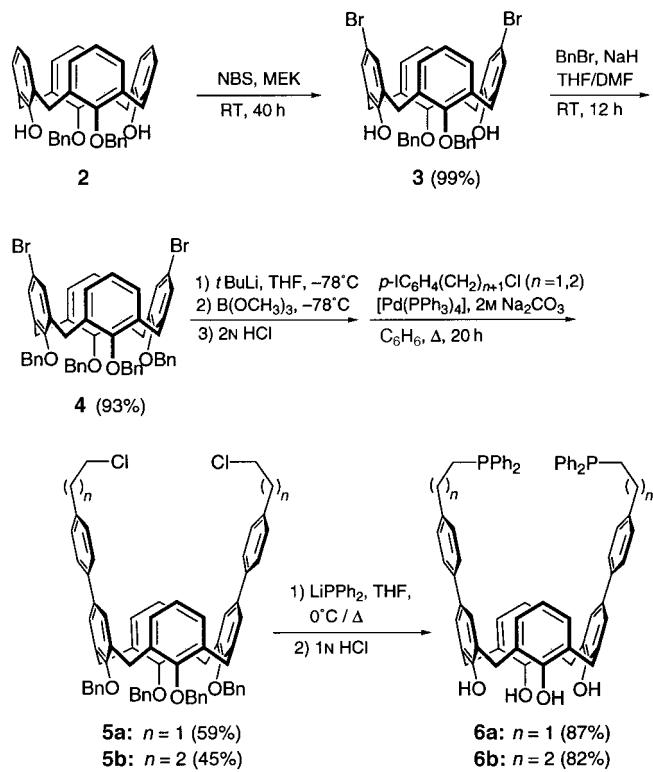
Wir beschreiben hier die Verwendung wasserlöslicher Hydroformylierungskatalysatoren, die Phosphangruppen enthaltende Calix[4]arene, Phosphacalix[4]arene,^[11] als Liganden aufweisen und zwei katalytische Funktionen ausüben. Nach unseren Überlegungen sollten wasserlösliche Phosphacalix[n]aren-Metallkomplexe nicht nur als homogene Katalysatoren, sondern auch als inverse Phasentransferkatalysatoren fungieren,^[12, 13] die ein organisches Substrat in die wässrige Phase überführen können. Wir berichten hier über die katalytische Aktivität von Rhodiumkomplexen mit den Liganden **1a** und **1b** (Schema 1) bei der Zweiphasen-Hydroformylierung von Oct-1-en und Dec-1-en. Aufgrund der katalytischen Doppelfunktion dieser Phosphacalix[4]aren-Rhodiumkomplexe sind keine Additive notwendig, was sich in einer Steigerung der katalytischen Aktivität auswirkt.



Schema 1. Die Strukturen von TPPTS, DMCD und den wasserlöslichen Phosphacalix[4]arenen **1a** und **1b** ($\text{Ar} = m\text{-MOSO}_2\text{C}_6\text{H}_4$). Die zehn M-Atome in **1a** entsprechen neun Na^+ -Ionen und einem H^+ -Ion und in **1b** zehn Na^+ -Ionen.

In relativ wenigen der bisher synthetisierten Phosphacalix[n]arenen^[14–16] sind die Phosphangruppen am oberen, äußeren Rand des Moleküls positioniert.^[16] Unser Interesse galt den wasserlöslichen Phosphacalix[4]arenen **1a** und **1b**, die aus dem bekannten Dibenzoyloxykalix[4]aren **2**^[17] hergestellt wurden (Schema 2). Sie können in ihrem hydrophoben Hohlraum ein Alkenmolekül käfigartig einschließen, das gleichzeitig mit einem katalytischen, durch die Phosphangruppen koordinierten Übergangsmetallzentrum reagiert.

Durch die kontrollierte Sulfonierung der Vorstufen **6a** und **6b** nach einer bekannten Methode,^[18] bei der eine Oxidation der Phosphangruppen ausgeschlossen ist und kein komplexes Produktgemisch entsteht, wurden **1a** und **1b** ausschließlich als decasulfonierte Verbindungen erhalten, deren ^{31}P -NMR-



Schema 2. Synthese der funktionalsierten Phosphacalix[4]arene **6a** und **6b**, der Vorstufen von **1a** und **1b**. – NBS = *N*-Bromsuccinimid; MEK = Methylmethyleketon; RT = Raumtemperatur; Bn = Benzyl.

[*] Prof. S. Shimizu, S. Shirakawa, Prof. Y. Sasaki, Prof. C. Hirai
Department of Industrial Chemistry
College of Industrial Technology
Nihon University
Izumi-cho, Narashino, Chiba 275-8575 (Japan)
Fax: (+81) 47-474-2579
E-mail: s5simizu@ccu.cit.nihon-u.ac.jp

[**] Wir danken Koji Ueda, Chie Fujii, Tetsuya Kubo und Tomoya Okada für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Spektren nur jeweils zwei Signale aufwiesen. Die in Schema 1 dargestellten Strukturen von **1a** und **1b** wurden von denen analoger Verbindungen abgeleitet, die durch Sulfonierung von Triphenylphosphoran^[18] und Calix[4]aren^[19] erhalten wurden.

Die Aktivität und Selektivität der aus $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ ($\text{acac} = \text{Acetylacetonat}$) und **1a** sowie **1b**^[20] hergestellten Katalysatoren wurden bei der Zweiphasen-Hydroformylierung von Oct-1-en und Dec-1-en untersucht. In allen Fällen wurden hohe katalytische Aktivitäten festgestellt. Die katalytischen Systeme TPPTS/ $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ und TPPTS/2,6-Di-O-methyl- β -cyclodextrin(DMCD)/ $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ wurden ebenfalls unter den gleichen Reaktionsbedingungen getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Rh-katalysierte Zweiphasen-Hydroformylierung wasserunlöslicher Alkene.^[a]

Nr.	Ligand/Additiv	Alken	Umsatz [%] ^[b]	Ausb. [%] ^[b,c]	I:v ^[d]
1	TPPTS ^[e]	Oct-1-en	Spuren	Spuren	–
2	TPPTS ^[e] /DMCD ^[f]	Oct-1-en	26	21	2.4
3	1a	Oct-1-en	55	40	3.0
4 ^[g]	1a	Oct-1-en	96	75	2.6
5	1b (1. Einsatz)	Oct-1-en	95	73	1.7
6	1b (2. Einsatz) ^[h]	Oct-1-en	97	84	1.7
7	1b (3. Einsatz) ^[i]	Oct-1-en	98	86	1.9
8	1b ^[j]	Oct-1-en	96	76	2.0
9	1b + TPPTS ^[k]	Oct-1-en	66	51	3.5
10	1b	Dec-1-en	94	52	2.3

[a] Reaktionsbedingungen: Alken (4.0 mmol), Ligand (0.032 mmol), $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (0.016 mmol), Molverhältnis Alken:P:Rh = 250:4:1, H_2O (3 mL), Undecan (interner GC-Standard; 0.40 mmol), CO:H₂ = 1:1, $p = 4.0 \text{ MPa}$, $T = 100^\circ\text{C}$, $t = 12 \text{ h}$. [b] Durch GC bestimmt. [c] Ausbeute an Aldehyden. [d] Im Linear:verzweigt(I:v)-Verhältnis sind alle verzweigten Aldehyde berücksichtigt. [e] Triphenylphosphansulfonat (0.064 mmol). [f] 2,6-Di-O-methyl- β -cyclodextrin (0.032 mmol). [g] $t = 24 \text{ h}$. [h] Wässrige Phase aus Reaktion Nr. 5. [i] Wässrige Phase aus Reaktion Nr. 6. [j] Ligand (0.064 mmol). [k] **1b** (0.032 mmol), TPPTS (0.016 mmol).

Bei der Umsetzung von Oct-1-en mit einem 1:1-Gemisch aus CO und H₂ in Wasser unter Verwendung des Katalysatorsystems TPPTS/ $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (12 h, 100 °C, 4.0 MPa) konnten nur Spuren von Nonanalen nachgewiesen werden (Nr. 1). Die Zugabe von DMCD zum Reaktionsgemisch steigerte die Ausbeute auf 21 % (Nr. 2).^[21] Wurde unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen das System **1b**/ $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ verwendet (Nr. 5), erhöhte sich die Ausbeute an Aldehyden auf 73 %, doch das Verhältnis von linearen zu verzweigten Aldehyden (I:v-Verhältnis) war etwas kleiner als im Fall von TPPTS/DMCD/ $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$. Die Verwendung von **1a** anstelle von **1b** (Nr. 3 und 4) führte zu einer geringeren katalytischen Aktivität, das I:v-Verhältnis ähnelte dem mit TPPTS/DMCD/ $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$. Die hohen Ausbeuten an Aldehyden beim Einsatz der wasserlöslichen Liganden **1a** und **1b** sind auf die Erhöhung des Transports von Substrat und Produkt zwischen den Phasen zurückzuführen, da die Geschwindigkeit dieses Massentransports bekanntlich die Zweiphasen-Hydroformylierung wasserunlöslicher Alkene entscheidend beeinflusst.^[3, 6, 9] Die Systeme **1a**/ $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ und **1b**/ $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ üben in diesen Umsetzungen

zwei katalytische Funktionen aus: als homogener Katalysator und als inverser Phasentransferkatalysator.

Besonders erwähnenswert ist, dass die Aktivität und die Selektivität des Katalysatorsystems **1b**/ $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ nach ein- sowie zweimaliger Wiederaufarbeitung erhalten blieben und bei einer zweiten bzw. dritten Verwendung nahezu die gleichen Ausbeuten lieferten wie der frisch bereitete Katalysator (Nr. 6 und 7, Tabelle 1). Bei einem P:Rh-Verhältnis von 8:1 war keine Veränderung der Aktivität festzustellen, lediglich das I:v-Verhältnis stieg leicht an (Nr. 8). Die Zugabe von TPPTS zu **1b**/ $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ führte zu einer deutlichen Erhöhung der Selektivität, allerdings bei mäßiger Ausbeute (Nr. 9). Die Hydroformylierung von Dec-1-en unter Verwendung von **1b**/ $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ war effektiv und zufriedenstellend, obwohl Isomerisierungen die Ausbeute an Aldehyden etwas schmälerten (Nr. 10).

Die hier vorgestellten, neuen wasserlöslichen Phospha-calix[4]aren-Rhodiumkomplexe sind stabil, hinreichend aktiv und wiederverwendbar. Sie bieten zusätzliche Einsatzmöglichkeiten für die homogene Katalyse in wässriger Phase im Bereich der Synthesekemie und der chemischen Verfahrenstechnik.

Experimentelles

Sulfonierung von **6a** und **6b**: Orthoborsäure (0.927 g, 15.0 mmol) wurde in konzentrierter H_2SO_4 (97 %, 18 mL) gelöst. Nach der Zugabe von **6a** oder **6b** (1.0 g, 1.0 mmol) bei 0 °C wurde die Mischung bei Raumtemperatur unter Argon gerührt, bis alle Feststoffe gelöst waren. Anschließend wurde bei 0 °C eine Lösung von Oleum (60 Gew.-%, 10 mL) innerhalb 1 h tropfenweise zugefügt. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei 30 °C gerührt. Das bei der Aufarbeitung verwendete Wasser und alle organischen Lösungsmittel wurden zuvor durch Durchleiten von Argon ent gast. Das Reaktionsgemisch wurde gekühlt und hydrolysiert (80 mL Wasser). Die Produkte wurden durch Extraktion mit Toluol/Triisoctylamin (70 mL/15 mL) unter Argon isoliert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach bekannten Methoden.^[18] **1a** und **1b** wurden als cremefarbene Pulver erhalten (Ausbeute: 83 bzw. 88 %). **1a** · 3 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_3OD , externer Standard: 85-proz. H_3PO_4): $\delta = -14.1$ (s, 72 %), -14.8 (s, 28 %), 35.3 (s, sehr schwach, $\text{P}=\text{O}$); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{68}\text{H}_{49}\text{Na}_9\text{O}_{34}\text{P}_2\text{S}_{10} \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2203.80): C 38.70, H 3.34, Na 9.39, P 2.81, S 14.55; gef.: C 38.26, H 3.43, Na 9.44, P 2.89, S 14.82. **1b** · 3 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_3OD , externer Standard: 85-proz. H_3PO_4): $\delta = -14.3$ (s, 41 %), -15.0 (s, 59 %), 36.4 und 37.2 (s, sehr schwach, $\text{P}=\text{O}$); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{Na}_{10}\text{O}_{34}\text{P}_2\text{S}_{10} \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2253.84): C 38.90, H 3.40, Na 10.20, P 2.75, S 14.22; gef.: C 39.23, H 3.41, Na 10.50, P 2.74, S 14.30.

Hydroformylierung: **1a** oder **1b** (0.032 mmol) und $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (0.016 mmol) wurden unter Argon in 3 mL entgastem Wasser gelöst. Die resultierende Lösung wurde durch ein PTFE-Membranfilter (0.45 µm) filtriert und das Filtrat wurde in einen mit Glas ausgekleideten Autoklaven (80 mL) mit magnetischem Rührer überführt. Nach der Zugabe von Oct-1-en (4.0 mmol) und Undecan (0.40 mmol, interner Standard) wurde mit CO gespült, ein CO:H₂-Gemisch (1:1) bis zu einem Druck von 4.0 MPa aufgepresst und 12 h bei 100 °C mit 800 Umdrehungen pro Minute gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur gekühlt und die Mischung wurde mit Chloroform (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und gaschromatographisch analysiert. Experimente mit zurückgewonnenem Katalysator: Nach einer Reaktionszeit von 12 h wurde das Gasgemisch abgelassen, der Autoklaveninhalt unter Argon in einen Schlenk-Kolben überführt und mit Chloroform extrahiert. Die wässrige Katalysatorlösung wurde in den Autoklaven zurückgegeben und in einem weiteren Reaktionzyklus verwendet.

Eingegangen am 28. Oktober 1999 [Z14196]

- [1] a) J. Haggan, *Chem. Eng. News* **1994**, 72(16), 22–25; b) E. M. Kirschner, *Chem. Eng. News* **1994**, 72(25), 13–20; c) D. L. Illman, *Chem. Eng. News* **1994**, 72(36), 22–27; d) P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [2] a) E. G. Kuntz (Rhône-Poulenc), FR-B 2314910 **1975** [*Chem. Abstr.* **1977**, 87, 101944n]; b) B. Cornils, J. Falbe, *Proc. 4th Int. Symp. Homogeneous Catalysis* (Leningrad, Russland) **1984**, S. 487; c) H. Bach, W. Gick, E. Wiebus, B. Cornils, *8th ICC, Preprints Vol. V* (Berlin) **1984**, S. 417 [*Chem. Abstr.* **1987**, 106, 198051r]; d) E. G. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, 17, 570–575.
- [3] a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524–1544; b) C.-J. Li, T.-H. Chan, *Organic Reactions in Aqueous Media*, Wiley, New York, **1997**, 182–183; c) F. Joó, É. Papp, Á. Kathó, *Top. Catal.* **1998**, 5, 113–124; d) B. Cornils, E. G. Kuntz in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 271–339.
- [4] a) F. Monteil, R. Quéau, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 177–184; b) P. Purwanto, H. Delmas, *Catal. Today* **1995**, 24, 135–140.
- [5] R. V. Chaudhari, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, H. Delmas, *Nature* **1995**, 373, 501–503.
- [6] a) E. Monflier, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2450–2452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2269–2271; b) E. Monflier, S. Tilloy, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9481–9484.
- [7] a) B. Fell, G. Pagadotianakis, *J. Mol. Catal.* **1991**, 66, 143–154; b) H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* **1994**, 13, 3761–3763; c) H. Ding, J. Kang, B. E. Hanson, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 124, 21–28; d) B. E. Hanson, H. Ding, C. W. Kohlpaintner, *Catal. Today* **1998**, 42, 421–429.
- [8] a) Z. Jin, Y. Yan, H. Zuo, B. Fell, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 124–128; b) Z. Jin, X. Zheng, B. Fell, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 116, 55–58.
- [9] M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 870–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 865–867.
- [10] Bei der Verwendung temperaturabhängiger Phasentransferkatalysatoren^[8] muss beispielsweise ein organisches Lösungsmittel wie Toluol zugegeben werden, um die Verteilung der Katalysatoren zwischen den Phasen zu begünstigen.
- [11] C. Wieser-Jeunesse, D. Matt, M. R. Yaftian, M. Burgard, J. M. Harrowfield, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1998**, 479–502.
- [12] Übersichtsartikel: a) Y. Goldberg, *Phase Transfer Catalysis: Selected Problems and Applications*, Gordon, Berkshire, **1992**, S. 359–366; b) C. M. Starks, C. L. Liotta, M. Halpern, *Phase-Transfer Catalysis: Fundamentals, Applications, and Industrial Perspectives*, Chapman, London, **1994**, S. 179–183.
- [13] Wasserlösliche Calix[n]arene können wegen ihrer Fähigkeit, Einschlussverbindungen zu bilden, als inverse Phasentransferkatalysatoren verwendet werden: S. Shimizu, K. Kito, Y. Sasaki, C. Hirai, *Chem. Commun.* **1997**, 1629–1630.
- [14] Übersichtsartikel über Phosphacalix[n]arene: a) C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 93–161, zit. Lit.; b) I. S. Antipin, E. Kh. Kazakova, W. D. Habicher, A. I. Konovalov, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, 67, 905–922.
- [15] Zur Verwendung von Phosphacalix[n]arenen als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren siehe: a) C. Loeber, C. Wieser, D. Matt, A. D. Cian, J. Fischer, L. Toupet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 166–177; b) C. Wieser, D. Matt, J. Fischer, A. Harriman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2391–2402; c) Z. Csók, G. Szalontai, G. Czira, L. Kollár, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 23–29; d) R. Paciello, L. Sigel, M. Röper, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2045–2048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1920–1923.
- [16] a) F. Hamada, T. Fukugaki, K. Murai, G. William, J. L. Atwood, *J. Incl. Phenom.* **1991**, 10, 57–61; b) J. Gloede, S. Ozegeowski, A. Köckritz, I. Keitel, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1997**, 131, 141–145; c) C. Wieser-Jeunesse, D. Matt, A. De Cian, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3027–3030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2861–2864; d) I. A. Bagatin, D. Matt, H. Thönnessen, P. Jones, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1585–1591.
- [17] J.-D. van Loon, A. Arduini, L. Coppi, W. Verboom, A. Pochini, R. Ungaro, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5639–5646.
- [18] W. A. Herrmann, G. P. Albanese, R. B. Manetsberger, P. Lappe, H. Bahrmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 893–895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 811–813.
- [19] S. Shinkai, K. Araki, T. Tsubaki, T. Arimura, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2297–2299.
- [20] Die Umsetzung von **1a** und **1b** mit [Rh(acac)(CO)₂] in CD₃OD lieferte Rh-Komplexe mit Phosphacalix[4]aren-Liganden, die durch ³¹P-NMR-Spektroskopie identifiziert wurden: Beispielsweise wies das Spektrum des Systems **1b**/[Rh(acac)(CO)₂] zwei Dubletts bei $\delta = 45.2$ ($J_{P,Rh} = 173$ Hz) und 45.7 ($J_{P,Rh} = 174$ Hz) auf.
- [21] DMCD kann mit TPPTS Einschlusverbindungen bilden, die Moleküle in die organische Phase überführen können. Eine analoge Bildung von Einschlusverbindungen aus unmodifizierten β - und γ -CDs und TPPTS wurde bereits nachgewiesen: E. Monflier, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *New J. Chem.* **1999**, 23, 469–472. Daher ist es möglich, den Rh-Komplex auf diese Weise aus der wässrigen in die organische Phase zu überführen.

Zum Raumbedarf von Dendrimeren: das Abfädeln von Rotaxanen**

Gosia M. Hübner, Guido Nachtsheim, Qian Yi Li,
Christian Seel und Fritz Vögtle*

Dendrimere sind aufgrund der Flexibilität ihrer Bausteine im Allgemeinen keine starren Moleküle.^[1] Dies macht es schwierig, ihre Größe mit der von entsprechend voluminösen, aber starreren „konventionellen“ Molekülen in Relation zu setzen. Wir berichteten kürzlich über die Auswirkungen geringfügiger Änderungen der Reif- und Stoppergröße auf das Abfädelverhalten von Rotaxanen.^[2–4] Dies regte uns an, den effektiven Raumbedarf von Dendrons beispielsweise des Fréchet-Typs^[5] mit dem von „konventionellen“, also nicht-dendritischen Stoppern durch Bestimmung der Stabilität der mechanischen Bindung zu vergleichen und somit zu einer Art Größenrangliste zu kommen.^[6–9]

Als Templatzsynthesemethode für die neuen Rotaxane **8–10** (siehe Schema 1) setzten wir unser neues Trappingverfahren ein, das sich der intermediären Komplexierung anionischer Stopperbausteine durch neutrale makrocyclische Isophthaloylamide wie **1** bedient und nach Reaktion mit elektrophilen Stoppern zu Rotaxanen mit Phenyletherachsen führt.^[10] Zunächst setzten wir das Tetralactam **1**^[11] in Gegenwart von *p*-Tritylphenol **2a** (T1-OH) und K₂CO₃ mit den dendritischen Bromiden **3**, **4a** und **5a** der ersten, zweiten bzw. dritten Generation (G1-Br, G2-Br und G3-Br) um. Während mit dem G1-Stopper kein Rotaxan, sondern nur die freie Achse isoliert werden konnte, entstanden die Rotaxane **8a**

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (Vo 145/47-1). Wir danken Dr. S. Höger, MPI für Polymerforschung, Mainz, für hilfreiche Diskussionen.