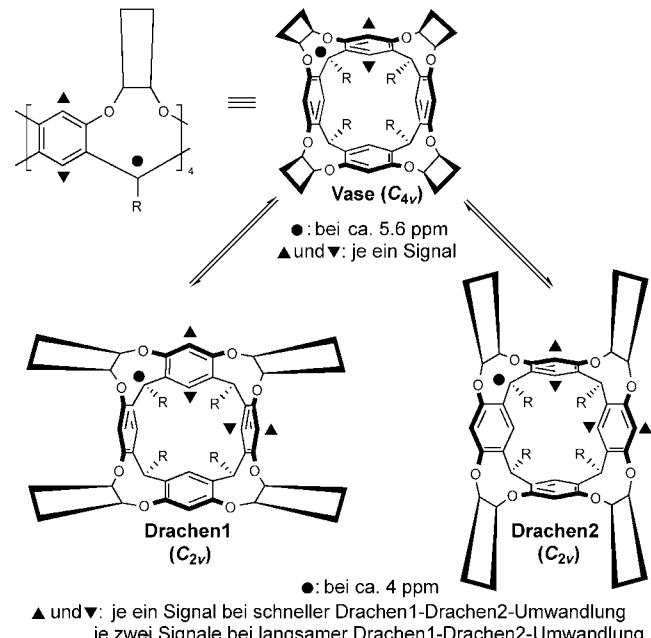


## Chinon-basierte redoxaktive Resorcin[4]aren-Cavitanden\*\*

Igor Pochorovski, Corinne Boudon, Jean-Paul Gisselbrecht, Marc-Olivier Ebert, W. Bernd Schweizer und François Diederich\*

Seit der Synthese des ersten Chinoxalin-verbrückten Resorcin[4]aren-Cavitanden durch Cram und Mitarbeiter im Jahre 1982<sup>[1]</sup> wurden zahlreiche Derivate mit unterschiedlichen Strukturen und Funktionen synthetisiert und als molekulare Schalter,<sup>[2]</sup> Rezeptoren und Sensoren,<sup>[3]</sup> Katalysatoren<sup>[4]</sup> und molekulare Behälter<sup>[5]</sup> eingesetzt. Die faszinierendste Eigenschaft von nach oben offenen Cavitanden ist ihre Fähigkeit, zwei räumlich wohldefinierte Konformationen einzunehmen: eine offene „Drachen“- und eine geschlossene „Vasen“-Form. Unter den verschiedenen Methoden, die bislang zur Untersuchung der konformativen Eigenschaften von Cavitanden eingesetzt wurden,<sup>[6]</sup> ist die bequemste nach wie vor die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Abbildung 1 zeigt das Vase-Drachen1-Drachen2-Gleichgewicht eines Cavitanden im Allgemeinen sowie die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Unterscheidung der drei Situationen: Vase, Drachen mit langsamer Drachen1-Drachen2-Umwandlung und Drachen mit schneller Drachen1-Drachen2-Umwandlung.<sup>[7]</sup>

Drei Stimuli wurden bis heute entdeckt, mit denen zwischen Vase- und Drachen-Form von Cavitanden geschaltet werden kann: Änderungen der Temperatur,<sup>[1,8]</sup> des pH-Werts<sup>[9]</sup> oder der Konzentration von Metallionen.<sup>[6a]</sup> Darüber hinaus können Cavitanden als molekulare Greifarme fungieren, da sie in der Vasen-Form Gastmoleküle umschließen können. Die Bindungseigenschaften konnten dabei durch Änderungen des pH-Werts,<sup>[10]</sup> Metallionen-Komplexierung<sup>[11]</sup> und Licht<sup>[12]</sup> moduliert werden. Ein erstrebenswertes, aber bis heute unerreichtes Ziel besteht darin, die Cavitand-Eigenschaften über eine Redoxreaktion als Stimulus zu beeinflussen.<sup>[2]</sup> Die elektrochemisch induzierte Redoxschaltung ist vollständig reversibel und könnte, beim Anbringen der Cavitanden auf der Oberfläche von Metallelektroden, eine Anwendung als molekulare Greifarme ermöglichen.<sup>[2,13]</sup> Als redoxaktive Einheit wählten wir zu diesem Zweck die



**Abbildung 1.** Vase-Drachen1-Drachen2-Gleichgewicht von Cavitanden im allgemeinen und Zusammenfassung der wichtigsten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Merkmale der drei Situationen: Vase, Drachen mit langsamer Drachen1-Drachen2-Umwandlung und Drachen mit schneller Drachen1-Drachen2-Umwandlung, charakteristisch sind.

Chinon-Funktionalität.<sup>[8b]</sup> Hier präsentieren wir die Synthese Chinon-basierter Cavitanden sowie eine Untersuchung der Beeinflussung ihrer Konformationen und Bindungseigenschaften durch Änderungen des Redoxzustands.

Es ist bekannt, dass die Größe der Cavitandenwände und das verwendete Lösungsmittel die Lage des Vase-Drachen-Gleichgewichts von Resorcin[4]aren-Cavitanden beeinflussen können.<sup>[6c,7,14]</sup> Die Vasen-Form ist bei Cavitanden mit größeren Wänden und in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Benzol oder Toluol stärker bevorzugt als bei Cavitanden mit kleineren Wänden und in chlorierten Lösungsmitteln ( $CD_2Cl_2$ ,  $CDCl_3$  oder  $(CDCl_2)_2$ ). Wir haben deshalb eine Serie von chinoiden Cavitanden mit unterschiedlich großen Wänden synthetisiert (ox-1a–c, Abbildung 2) und ihre konformativen Eigenschaften in je einem Vertreter der oben angegebenen Lösungsmittelklassen untersucht (zur Synthese aller neuen Verbindungen siehe die Hintergrundinformationen, Abschnitt 2).

Abbildung 2 zeigt <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (298 K, 500 MHz) des Cavitanden ox-1b in  $CD_2Cl_2$  und  $[D_8]THF$ . In beiden Lösungsmitteln liegt der Cavitand in der Drachen-Form vor: die Signale der Methinprotonen (●) erscheinen bei 4.25 ppm in  $CD_2Cl_2$  und bei 4.43 ppm in  $[D_8]THF$ . Der Hauptunter-

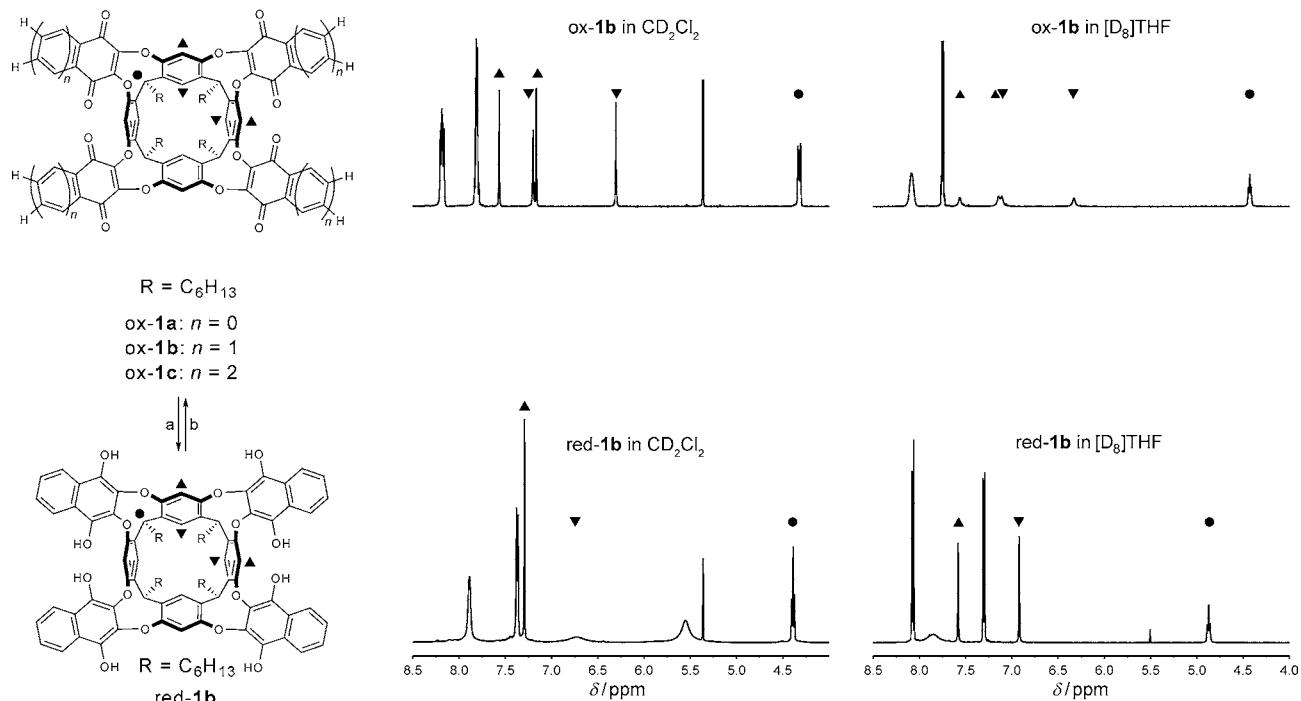
[\*] I. Pochorovski, Dr. M.-O. Ebert, Dr. W. B. Schweizer, Prof. Dr. F. Diederich

Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich  
Hönggerberg, HCI, 8093 Zürich (Schweiz)  
E-Mail: diederich@org.chem.ethz.ch

Prof. Dr. C. Boudon, Dr. J.-P. Gisselbrecht  
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide  
Institut de Chimie-UMR 7177, C.N.R.S., Université de Strasbourg  
4, rue Blaise Pascal, 67081 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (SNF) unterstützt. I.P. bedankt sich für ein Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Prof. Dr. Bernhard Jaun für hilfreiche Gespräche und Dr. Melanie Chiu für die Durchsicht des Manuskripts.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106031> zu finden.



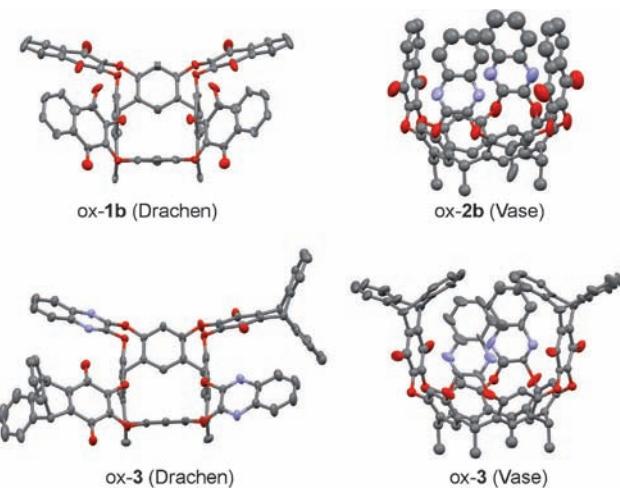
**Abbildung 2.** Links: Die Cavitanden **ox-1a-c** und Redoxschaltung zwischen Chinon- und Hydrochinon-Form von Cavitand **1b**. a)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CDCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  (entgast), 60°C, 3 h, quantitativ. b) Luft, quantitativ. Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (298 K, 500 MHz) der Cavitanden **ox-1b** und **red-1b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Mitte) und  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (rechts).

schied besteht darin, dass in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zwei scharfe Signale für jedes Rumpfproton ( $\blacktriangle$  und  $\blacktriangledown$ ) zu beobachten sind, während diese in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  nahe der Koaleszenz sind. Das bedeutet, dass die Drachen1-Drachen2-Umwandlung in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  schneller ist als in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Demnach kann  $[\text{D}_8]\text{THF}$  nicht nur die Vasen-Form besser stabilisieren als  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , sondern auch den vasenartigen Übergangszustand<sup>[7]</sup> für die Drachen1-Drachen2-Umwandlung. Die stärkere Bevorzugung der Drachen-Form durch **ox-1b** wurde auch durch eine Kristallstrukturanalyse (Kristalle aus Aceton) belegt, in welcher der Cavitand in der Drachen-Form vorliegt (Abbildung 3, oben links; weitere Details zu den Kristallstrukturen befinden sich in den Hintergrundinformationen, Abschnitt 4).

Die Aktivierungsparameter für die Drachen1-Drachen2-Umwandlung von **ox-1a-c** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und  $[\text{D}_8]\text{THF}$  sind in Tabelle 1 zusammengefasst.<sup>[15]</sup> Demnach führt eine Vergrößerung der Cavitandenwände (z.B. von **ox-1a** zu **ox-1c**) zu einer kleinen Verringerung von  $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$ , was wiederum mit einer Tieffeldverschiebung der Signale für die Methinprotonen korreliert. Verglichen mit dem Einfluss des Lösungsmittels ist der Einfluss der Wandgröße auf  $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$  jedoch gering: Im Durchschnitt ist  $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}}$  bei jedem Cavitanden etwa 0.8 kcal mol<sup>-1</sup> kleiner in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  als in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Für chemische Redoxstudien an den Tetrachinon-Cavitanden wurde **ox-1b**, der mittelgroße Vertreter dieser Klasse, ausgewählt und mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  zur entsprechenden Hydrochinon-Form (**red-1b**) reduziert (Abbildung 2). Der Cavitand **red-1b** reagiert an der Luft quantitativ zu **ox-1b** zurück. Diese Redoxreversibilität wurde durch Cyclovoltammetrie (CV) und Voltammetrie mit rotierender Scheibenelektrode (RDV) bestätigt.<sup>[16]</sup> Die in Abbildung 2 dargestellten  $^1\text{H}$ -NMR-

Spektren (298 K, 500 MHz) des Cavitanden **red-1b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und  $[\text{D}_8]\text{THF}$  zeigen, dass **red-1b** in beiden Lösungsmitteln in der Drachen-Form vorliegt.<sup>[17]</sup> Jedoch sind die Signale der Methinprotonen von **red-1b** verglichen mit denen von **ox-1b** tieffeldverschoben, und die aromatischen Protonen ( $\blacktriangle$  und  $\blacktriangledown$ ) ergeben jeweils nur ein Signal. Somit wird der vasenartige Übergangszustand für die Drachen1-Drachen2-Umwandlung



**Abbildung 3.** Kristallstrukturen der Cavitanden **ox-1b** (oben links, Kristalle aus Aceton), **ox-2b** (oben rechts, Kristalle aus DMF), **ox-3** (unten links, Kristalle aus  $[\text{D}_{12}]\text{Mesitylen}$ ) und **ox-3** (unten rechts, Kristalle aus DMF) bei 100 K. Lösungsmittelmoleküle, *n*-Hexyl-Ketten und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Thermische Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

**Tabelle 1:** Kinetische Parameter für die Drachen1-Drachen2-Umwandlung ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger_{298K}$ ) und thermodynamische Parameter ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  und  $\Delta G_{298K}$ ) für das Vase-Drachen-Gleichgewicht, sowie chemische Verschiebungen  $\delta_{298K}$  für die Methinprotonen (●) der Cavitanden ox-1a-c, red-1b, ox-2b und red-2b in verschiedenen Lösungsmitteln.<sup>[a]</sup>

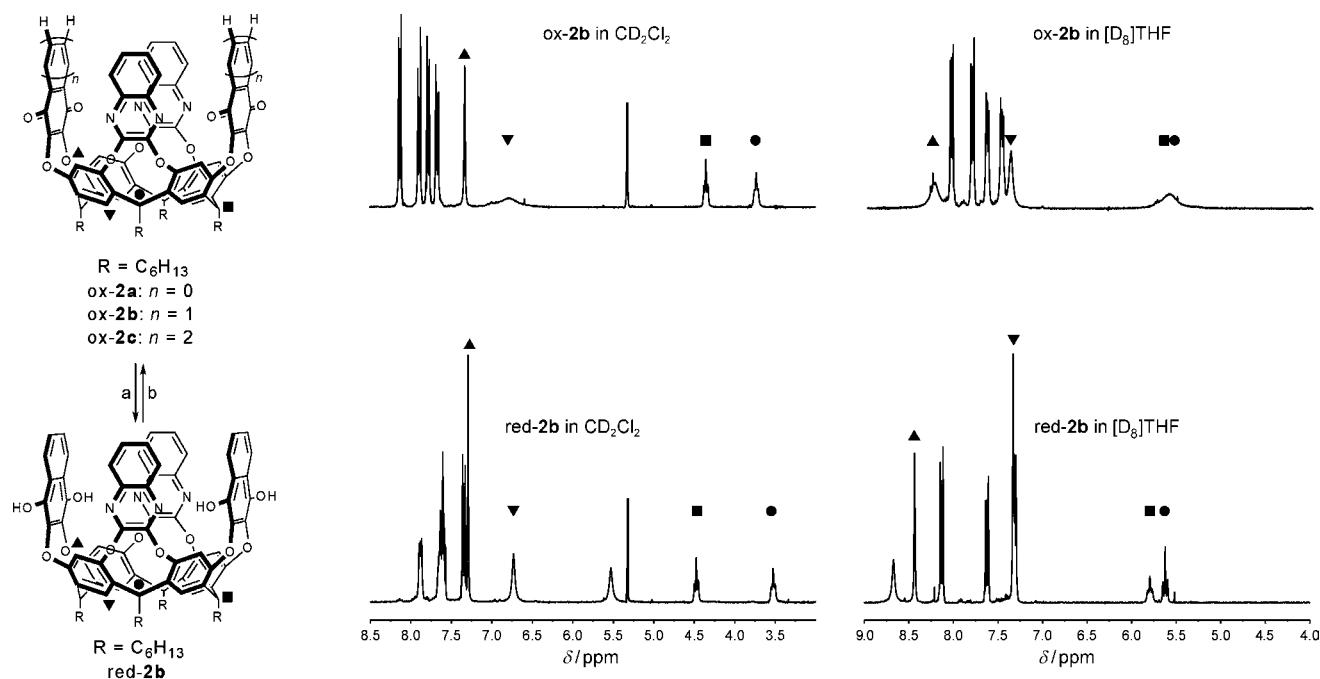
Cavitan	Lösungsmittel	Vorgang	$\Delta H^\ddagger$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger_{298K}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_{298K}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\delta_{298K}$ (●) [ppm]
ox-1a	(CDCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Drachen1→Drachen2	15.8±0.3	-2.5±1.1	16.6±0.5	-	-	-	4.15
ox-1b	(CDCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Drachen1→Drachen2	17.2±0.3	4.2±1.2	16.0±0.5	-	-	-	4.25
ox-1c	(CDCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Drachen1→Drachen2	16.6±0.4	2.0±1.3	16.0±0.5	-	-	-	4.30
ox-1a	[D <sub>8</sub> ]THF	Drachen1→Drachen2	13.7±0.4	-6.4±1.5	15.7±0.6	-	-	-	4.35
ox-1b	[D <sub>8</sub> ]THF	Drachen1→Drachen2	14.4±0.2	-2.9±0.8	15.3±0.3	-	-	-	4.43
ox-1c	[D <sub>8</sub> ]THF	Drachen1→Drachen2	n.b.	n.b.	n.b.	-	-	-	4.51
red-1b	(CDCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Drachen1→Drachen2	n.b.	n.b.	n.b.	-	-	-	4.39
red-1b	[D <sub>8</sub> ]THF	Drachen1→Drachen2	7.7±0.4 <sup>[b]</sup>	-8.4±1.6 <sup>[b]</sup>	10.2±0.6 <sup>[b]</sup>	-	-	-	4.87
ox-2b	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Drachen1→Drachen2	15.6±0.2	9.5±0.6	12.8±0.3	-	-	-	4.36, 3.74
ox-2b	[D <sub>8</sub> ]THF	Vase→Drachen	-	-	-	-3.0±0.1	-16.1±0.5	1.8±0.2	5.59 br
red-2b	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Drachen1→Drachen2	n.b.	n.b.	n.b.	-	-	-	4.48, 3.53
red-2b	[D <sub>8</sub> ]THF	Vase→Drachen	-	-	-	-0.7±0.1	-6.8±0.6	1.3±0.2	5.79, 5.62

[a] Sofern nicht anders angegeben, wurden  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger_{298K}$  durch Eyring-Analyse von Inversiontransfer-NMR-Experimenten bei verschiedenen Temperaturen erhalten.  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  und  $\Delta G_{298K}$  wurden durch Integration der zur Vasen- bzw. Drachen-Form gehörigen <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei tiefen Temperaturen und nachfolgende Van't Hoff-Analyse erhalten. Fehlerangaben beziehen sich auf einen Vertrauensgrad von 95%. n.b. = nicht bestimmt wegen schlechter Löslichkeit. [b] Bestimmt durch Linienformanalyse von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen und nachfolgender Eyring-Analyse.

durch Reduktion der Chinon- zur Hydrochinon-Form in beiden Lösungsmitteln stabilisiert. Jedoch reicht diese Stabilisierung nicht aus, um den Cavitanden vollständig in die Vasen-Form zu schalten, deren Vorliegen Voraussetzung für die Aufnahme von Gästen ist.

Wir nahmen an, dass eine Abstoßung zwischen den C=O-Gruppen benachbarter Wände von ox-1a-c den Zugang zur Vasen-Form verhinderten. Um diese Wechselwirkungen zu verringern, synthetisierten wir die Dichinon-Cavitanden ox-2a-c (Abbildung 4). Auch bei diesen Cavitanden wurde ein

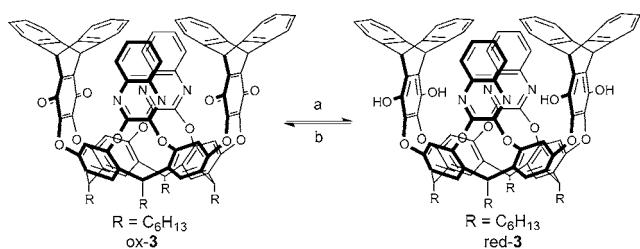
nur geringer Einfluss der Wandgröße auf die konformativen Eigenschaften beobachtet. Abbildung 4 zeigt <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (298 K, 300 MHz) des Cavitanden ox-2b in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und [D<sub>8</sub>]THF. Während ox-2b in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> genau wie ox-1b in der Drachen-Konformation vorliegt,<sup>[18]</sup> ist die Aktivierungsbarriere für die Drachen1-Drachen2-Umwandlung bei ox-2b deutlich geringer (12.8 kcal mol<sup>-1</sup>) als bei ox-1b (16.0 kcal mol<sup>-1</sup>). In [D<sub>8</sub>]THF reicht die zusätzliche Stabilisierung der Vasen-Form durch das Lösungsmittel schließlich aus, um ox-2b in diese Form zu schalten: die Methinprotonen erscheinen



**Abbildung 4:** Links: Cavitanden ox-2a-c und Redoxschaltung zwischen Chinon- und Hydrochinon-Form von Cavitand 2b. a) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (entgast), 60°C, 3 h, quantitativ. b) Luft, quantitativ. Ausschnitte aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (298 K, 300 MHz) der Cavitanden ox-2b und red-2b in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Mitte) und [D<sub>8</sub>]THF (rechts).

bei 5.59 ppm als breites Signal. Auch kristallographische Studien bestätigten die höhere intrinsische Präferenz des Cavitanden **ox-2b** für die Vasen-Konformation: Der Cavitand kristallisierte in der Vasen-Form aus DMF (Abbildung 3, oben rechts).<sup>[19]</sup> Abbildung 4 zeigt <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (298 K, 300 MHz) von **red-2b** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und [D<sub>8</sub>]THF. Die Konformationspräferenz ändert sich kaum: Wie **ox-2b** liegt auch **red-2b** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in der Drachen-Form und in [D<sub>8</sub>]THF in der Vasen-Form vor.

Nach Untersuchung der konformativen und elektrochemischen Eigenschaften der neuen Cavitanden wandten wir uns Wirt-Gast-Bindungsstudien zu. Diese werden üblicherweise in [D<sub>12</sub>]Mesitylen durchgeführt, da dieses Molekül so groß ist, um mit Gästen um die Bindungsstelle zu konkurrieren. Ähnlich wie bei anderen nach oben offenen Cavitanden war die Komplexierung von unterschiedlichen aromatischen und alicyclischen Molekülen jedoch schwach ( $K_a < 2$ ), und der Gastaustausch war schnell auf der NMR-Zeitskala.<sup>[20]</sup> Wir erklären dies dadurch, dass die Cavitanden nach oben offen<sup>[6e,10]</sup> und zudem konformativ flexibel sind.<sup>[21]</sup> Um das erste Problem zu beheben, synthetisierten wir den Dichinon-Cavitanden **ox-3** mit zwei triptycenartigen Einheiten und seine reduzierte Form **red-3** (Abbildung 5).



**Abbildung 5.** Redoxschaltung zwischen Chinon- und Hydrochinon-Form von Cavitand **3**. a) H<sub>2</sub>, Pd/C, THF (entgast), 25 °C, 30 min. b) Luft.

<sup>1</sup>H-NMR-Studien zeigten, dass die Cavitanden **ox-3** und **red-3** sehr ähnliche konformative Eigenschaften haben wie **ox-2a-c** und **red-2a-c**. Jedoch bilden **ox-3** und **red-3** auf der NMR-Zeitskala kinetisch stabile Einschluskomplexe mit verschiedenen Cycloalkanen, wobei die höchsten Bindungs-constanten mit Cyclohexan gemessen wurden (Tabelle 2). In reinem [D<sub>12</sub>]Mesitylen liegen **ox-3** und **red-3** in der Drachen-Form vor (Signale der Methinprotonen bei 3.9 und 4.1 ppm (**ox-3**) bzw. bei 3.9 und 4.5 ppm (**red-3**); siehe auch die Hintergrundinformationen, Abschnitt 6). Bei Zugabe eines

**Tabelle 2:** Gleichgewichtskonstanten  $K_a$  für die Komplexierung verschiedener Cycloalkane durch die Cavitanden **ox-3** und **red-3** ([D<sub>12</sub>]Mesitylen, 298 K).<sup>[a,b]</sup>

Gast	$K_a(\text{ox-3} \cap \text{Gast}) [\text{M}^{-1}]$	$K_a(\text{red-3} \cap \text{Gast}) [\text{M}^{-1}]$
Cyclopentan	3.2	< 0.1
Cyclohexan	19.2	3.1
Cycloheptan	6.3	1.6

[a] Bestimmt durch Integration von <sup>1</sup>H-NMR-Signalen der jeweiligen Spezies, relativ zu 1,3,5-Triethoxybenzol als internem Standard.

[b] Geschätzter Fehler für  $K_a$ : ca. 20%.

Überschusses an Cyclohexan schalten beide Redoxformen zur Vasen-Form (Signale der Methinprotonen verschoben zu 5.8 und 5.9 ppm (**ox-3**-Komplex) bzw. zu 5.9 und 6.0 ppm (**red-3**-Komplex)), und zusätzlich erscheint ein Signal für gebundenes Cyclohexan (–2.9 ppm (**ox-3**-Komplex) bzw. –3.2 (red-3-Komplex)). Entscheidend ist jedoch, dass die Einschluskomplexe mit **ox-3** höhere  $K_a$ -Werte zeigen als die mit **red-3** (Tabelle 2). Dies könnte dadurch erklärt werden, dass  $\Delta G_{298\text{K}}$  für den Drachen→Vase-Schaltvorgang bei **ox-3** kleiner ist als bei **red-3**, analog zum Unterschied im Drachen→Vase-Schaltvorgang des **ox-2b**/**red-2b**-Paars (Tabelle 1). Die vollständige Freisetzung des Gasts wurde am Beispiel von **ox-3** demonstriert: Die Protonierung der Chinoxalin-Stickstoffatome mit Trifluoressigsäure (TFA) schaltete den Cavitanden unter Freisetzung von Cyclohexan zurück in die Drachen-Form.

Zum ersten Mal konnten Kristallstrukturen beider Formen eines Cavitanden erhalten werden (Abbildung 3): **ox-3** kristallisierte aus DMF in der Vasen-Form und aus [D<sub>12</sub>]Mesitylen in der Drachen-Form, was auch die Konformationspräferenzen des Cavitanden in den jeweiligen Lösungsmitteln in Lösung widerspiegelt. Dies unterstreicht die Tatsache, dass Cavitanden dieses Typs keine intrinsische Präferenz für eine der beiden Konformationen aufweisen, sodass der Lösungsmitteleinfluss die beobachtete Form bestimmt.

In dieser Arbeit haben wir neue, redoxaktive, Chinon-basierte Resorcin[4]aren-Cavitanden hergestellt und untersucht. Cavitanden mit vier Chinon-Wänden existieren ausschließlich in der Drachen-Form, während Cavitanden mit zwei Chinon- und zwei Chinoxalin-Wänden sowohl in der Drachen- als auch in der Vasen-Form vorliegen können; ihre Konformation wird hauptsächlich durch das Lösungsmittel bestimmt. Zum ersten Mal konnten Kristallstrukturen beider Formen (Vase und Drachen) eines Resorcin[4]aren-Cavitanden (**ox-3**) erhalten werden. Die nach oben abgedeckten Cavitanden **ox/red-3** bildeten auf der NMR-Zeitskala kinetisch stabile Wirt-Gast-Komplexe mit verschiedenen Cycloalkanen. Die Freisetzung des Gasts konnte durch Säurezugabe ausgelöst werden. Hervorzuheben gilt, dass die Bindungsstärke durch die Änderung des Redoxzustands moduliert werden konnte. Mit dieser Arbeit wurde der grundsätzliche Beweis für die Redoxschaltbarkeit von Cavitandeigenschaften erbracht. In Zukunft wird die Entwicklung von Cavitanden mit noch stärker ausgeprägtem Einfluss des Redoxzustands auf ihre Eigenschaften die Anwendung von Cavitanden in fortschrittlichen Materialien näher rücken lassen.

Eingegangen am 26. August 2011

Online veröffentlicht am 14. November 2011

**Stichwörter:** Cavitanden · Chinone · Redoxung · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Systeme

[1] J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826–5828.

- [2] V. A. Azov, A. Beeby, M. Cacciarini, A. G. Cheetham, F. Diederich, M. Frei, J. K. Gimzewski, V. Gramlich, B. Hecht, B. Jaun, T. Latychevskaia, A. Lieb, Y. Lill, F. Marotti, A. Schlegel, R. R. Schlittler, P. J. Skinner, P. Seiler, Y. Yamakoshi, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 147–156.
- [3] a) M. Melegari, M. Suman, L. Pirondini, D. Moiani, C. Massera, F. Uguzzoli, E. Kalenius, P. Vainiotalo, J. C. Mulatier, J. P. Duttasta, E. Dalcanale, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5772–5779; b) L. Pirondini, E. Dalcanale, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 695–706.
- [4] a) B. W. Purse, J. Rebek, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10777–10782; b) R. J. Hooley, J. Rebek, *Chem. Biol.* **2009**, *16*, 255–264.
- [5] a) J. Rebek, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1660–1668; b) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556–1578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488–1508.
- [6] a) M. Frei, F. Marotti, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2004**, 1362–1363; b) P. Pagliusi, F. Lagugne-Labarthe, D. K. Shenoy, E. Dalcanale, Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12610–12611; c) V. A. Azov, A. Schlegel, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4711–4715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4635–4638; d) I. Pochorovski, B. Breiten, W. B. Schweizer, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12590–12602; e) L. D. Shirtcliff, H. Xu, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 846–855.
- [7] V. A. Azov, B. Jaun, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 449–462.
- [8] J. R. Moran, J. L. Ericson, E. Dalcanale, J. A. Bryant, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5707–5714; b) D. J. Cram, L. M. Tunstad, C. B. Knobler, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 528.
- [9] P. J. Skinner, A. G. Cheetham, A. Beeby, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2146–2153.
- [10] a) T. Gottschalk, B. Jaun, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 264–268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 260–264; b) T. Gottschalk, P. D. Jarowski, F. Diederich, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8307–8317.
- [11] F. Durola, J. Rebek, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3257–3259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3189–3191.
- [12] O. B. Berryman, A. C. Sather, J. Rebek, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 656–658.
- [13] M. Frei, F. Diederich, R. Tremont, T. Rodriguez, L. Echegoyen, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 2040–2057.
- [14] P. Roncucci, L. Pirondini, G. Paderni, C. Massera, E. Dalcanale, V. A. Azov, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4775–4784.
- [15] Eine detaillierte Beschreibung der Bestimmung von Aktivierungsparametern findet sich in den Hintergrundinformationen (Abschnitt 5).
- [16] Eine detaillierte Beschreibung der CV- und RDV-Daten aller neuen Cavitanden und substituierter Chinon- und Chinoxalin-Referenzverbindungen findet sich in den Hintergrundinformationen (Abschnitt 7).
- [17] Eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung bei unterschiedlichen Temperaturen in [D<sub>8</sub>]THF zeigte, dass die Methinprotonen von red-**1b** beim Abkühlen dekoaleszieren und als zwei breite Signale bei 5.9 ppm und 4.7 ppm unterhalb 210 K wieder auftauchen (siehe die Hintergrundinformationen, Abschnitt 5.6). Solch ein Verhalten wurde bei Resorcin[4]aren-Cavitanden noch nie zuvor beobachtet. Zwei unterschiedliche dynamische Prozesse könnten die Spektren bei niedrigen Temperaturen erklären: 1) eine langsame Vase-Drachen-Umwandlung; 2) eine langsame Umwandlung zwischen zwei Strukturen, bei denen zwei Wände jeweils in der Drachen-Form und zwei in der Vasen-Form vorliegen. Eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung von red-**1b** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen konnte nicht durchgeführt werden, da die Probe geliert.
- [18] Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von ox-**2b** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt zwei Signalsätze bei 3.74 und 4.36 ppm für die Methinprotonen. In Analogie zu Tetrachinon- und Tetrachinoxalin-substituierten Cavitanden kann das Signal bei 3.74 ppm den Methinprotonen unter der Chinoxalin-Wand und das bei 4.36 ppm denen unter der Chinon-Wand zugeordnet werden.
- [19] Daten einer weiteren Kristallstrukturanalyse (Kristalle aus Toluol), die den Cavitand ox-**2b** ebenfalls in der Vasen-Form zeigt, finden sich in den Hintergrundinformationen (Abschnitt 4.4).
- [20] Weitere Informationen über die ersten Bindungsstudien befinden sich in den Hintergrundinformationen (Abschnitt 8).
- [21] D. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12216–12225.