

## Olympiadan\*\*

David B. Amabilino, Peter R. Ashton, Anatoli S. Reder, Neil Spencer und J. Fraser Stoddart\*

Gegen Ende des vergangenen Jahres erschien in einer von Sauvage herausgegebenen Sonderausgabe des *New Journal of Chemistry* eine bemerkenswerte Arbeit, in der darauf aufmerksam gemacht wurde, daß schon im Jahre 1960 van Gulick<sup>[1]</sup> das bekannte Symbol der Olympischen Spiele (Abb. 1 oben)<sup>[2]</sup> mit

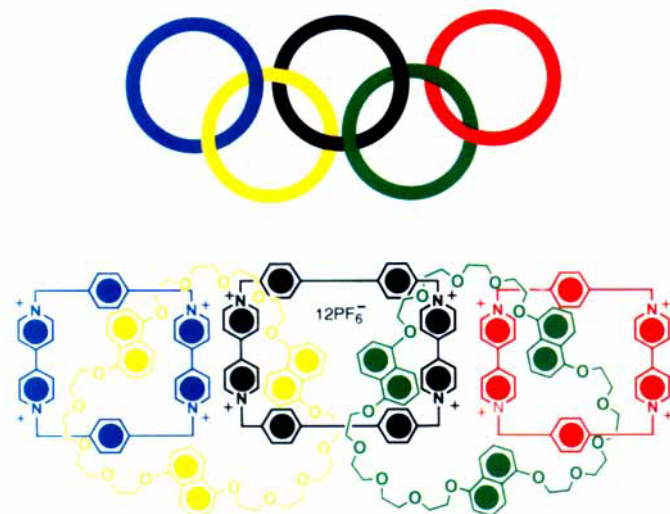
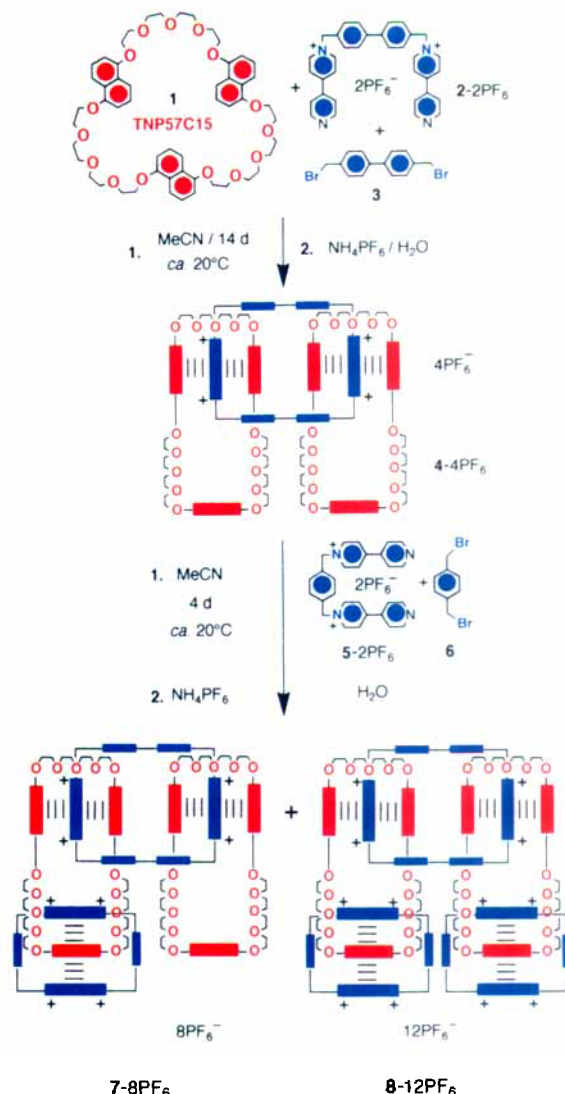


Abb. 1. Das Symbol der Olympischen Spiele (oben) und die Struktur von Olympiadan (unten).

einem Pentacatenan verglichen und dabei für dieses den Trivialnamen Olympiadan vorgeschlagen hatte. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Selbstorganisation (Schema 1) und Charakterisierung (Abb. 4–6) der ersten molekularen Verbindungen, die aus *fünf* ineinandergreifenden, *linear* angeordneten<sup>[3]</sup> Ringen besteht. Wir schlagen vor, dieses [5]Catenan (Abb. 1 unten) Olympiadan zu nennen.

Unsere ersten Bemühungen<sup>[4]</sup>, ein [5]Catenan herzustellen, führten in einer zweistufigen, auf Selbstorganisationsprozessen basierenden Sequenz zu einem [4]Catenan und einer sehr geringen Menge (< 0.5%) eines [5]Catenans, das lediglich massenspektrometrisch charakterisiert wurde (Abb. 2). Warum sich an das [4]Catenan der fünfte Ring nicht addierte, bleibt rätselhaft. Möglicherweise wird dessen templatgesteuerte Synthese durch einen negativen intramolekularen allosterischen Effekt verhindert. Was immer die Ursache sein mag, es war klar, daß wir die Erkennungsmerkmale der makrocyclischen Etherkomponente verändern mußten. Da Derivate von 1,5-Dihydroxynaphthalin an der Rezeptorposition von Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) viel stärker gebunden werden<sup>[5]</sup> als die entsprechenden Hydrochinonderivate, wurden die Hydrochinongruppen in der nicht zum Erfolg führenden Verbindung Tris-*p*-phenylen-[51]krone-15 durch 1,5-Dioxynaphthalingruppen ersetzt. Wir berichten nun



Schema 1. Zweistufige templatgesteuerte Synthese des [3]Catenans 4-4PF<sub>6</sub> aus 1, 2-2PF<sub>6</sub> und 3 sowie des [4]Catenans 7-8PF<sub>6</sub> und des [5]Catenans 8-12PF<sub>6</sub> aus 4-4PF<sub>6</sub>, 5-2PF<sub>6</sub> und 6. Die Symbole haben folgende Bedeutung: *p*-Phenylenringe: kleine blaue Rechtecke; Bipyridiniumgruppen: große blaue Rechtecke; 1,5-Dioxynaphthalinringe: rote Rechtecke.

darüber, wie diese Modifikation des Kronenethers die Templateigenschaften der makrocyclischen Polyetherkomponente drastisch verbessert und die zweistufige Selbstorganisation eines [5]Catenans bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ermöglicht hat, das durch Massenspektrometrie (LSI-MS) und temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde.

Trisnaphtho-[57]krone-15 TNP57C15 1 wurde auf einem ähnlichen Weg hergestellt<sup>[6]</sup> wie Tris-*p*-phenylen-[51]krone-15<sup>[4]</sup>. Die Umsetzung von 1 mit zwei Äquivalenten 1,1'-[1,4-Phenylbis(methylen)]bis-4,4'-bipyridiniumbis(hexafluorophosphat) 5-2PF<sub>6</sub> und 1,4-Bis(brommethyl)benzol 6 in Dimethylformamid (DMF) bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck lieferte<sup>[7]</sup> ein [3]- und ein [2]Catenan; dieses Ergebnis ließ die Bildung eines [5]Catenans unter den gleichen Bedingungen erwarten. Im nächsten Schritt wurden äquimolare Mengen von 2-2PF<sub>6</sub> und 3 in Gegenwart eines Überschusses an 1 umgesetzt; dabei entstand<sup>[8]</sup> das [3]Catenan 4-4PF<sub>6</sub> (Schema 1), wenn auch in recht niedriger Ausbeute<sup>[9]</sup>. Das [3]Catenan wurde dann bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck mit einem

[\*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. D. B. Amabilino, P. R. Ashton, Dr. A. S. Reder, Dr. N. Spencer  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)  
Telefax: Int. +21/414-3531

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Großbritannien) gefördert.

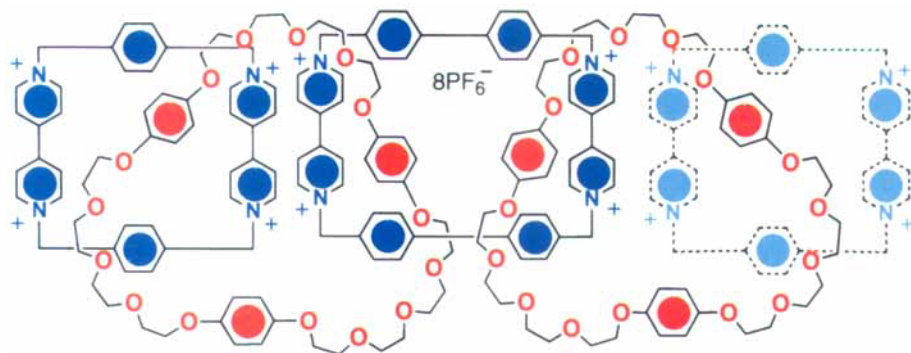


Abb. 2. Die Struktur des [4]Catenans (durchgezogene Linien) aus zwei Tris-*p*-phenylene-[51]kron-15-Makrocyclen und den Cyclophanen Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene) und Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylene). Das [5]Catenan (durchgezogene und gestrichelte Linien) enthält einen weiteren Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene)-Makrocyclen.

Überschuß an 5-2PF<sub>6</sub> und 6 zur Reaktion gebracht. Nach nur vier Tagen wurde die Reaktionsmischung an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt und nach Austausch des Gegenions nicht umgesetztes 4-4PF<sub>6</sub> (45%), das als Intermediat entstandene [4]Catenan 7-8PF<sub>6</sub> (31 %) und das [5]Catenan 8-12PF<sub>6</sub> (5%) erhalten, allesamt schöne, violettfarbene Verbindungen (Abb. 3).



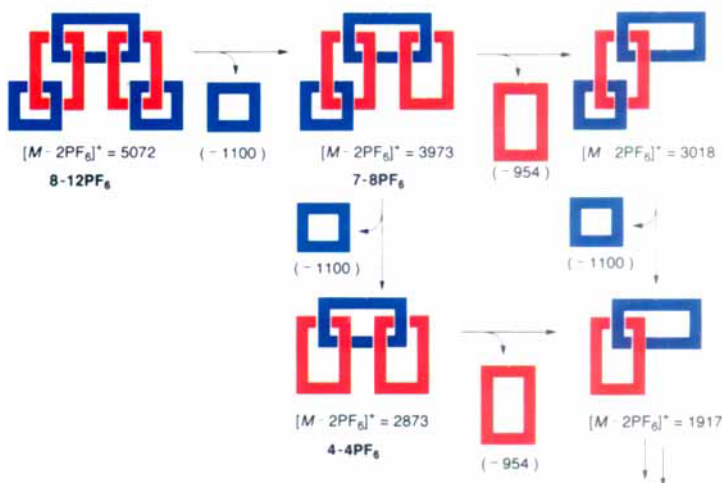
Abb. 3. Die violetten Banden des [4]Catenans 7-8PF<sub>6</sub> und des [5]Catenans 8-12PF<sub>6</sub> nach säulenchromatographischer Trennung (24h) der Reaktionsmischung mit MeOH/2M NH<sub>4</sub>Cl (aq.)/MeNO<sub>2</sub> (7:2:1) an Kieselgel. Man beachte, daß das nicht umgesetzte [3]Catenan 4-4PF<sub>6</sub> bereits aus der Säule eluiert wurde und in den beiden Erlenmeyer-Kolben vorliegt.

Die Positiv-Ionen-FAB-[<sup>10</sup>] und LSI-Massenspektren [<sup>11</sup>] von 4-4PF<sub>6</sub>, 7-8PF<sub>6</sub> und 8-12PF<sub>6</sub> zeigen ein ähnliches Fragmentierungsmuster wie die Spektren der durch Selbstorganisation mit Tris-*p*-phenylene-[51]kron-15 als Templat hergestellten [3]-, [4]- und [5]Catenane, über die wir bereits berichtet haben [<sup>4</sup>]. Neben der stufenweisen Abspaltung von PF<sub>6</sub>-Ionen tritt auch ein schrittweiser Verlust (Schema 2) an Makrocyclen aus den Muttercatenanen auf. Abbildung 4 zeigt den Bereich hoher Massen des Positiv-Ionen-LSI-Massenspektrums von 8-12PF<sub>6</sub>. Ein Vergleich der berechneten und beobachteten Isotopenverteilung des [M - 2PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>-Ions von 8-12PF<sub>6</sub> ist in Abbildung 5 dargestellt. Mit dem Peak-matching-Verfahren bei hoher Auflösung und mit CsI als Referenzsubstanz wurde dem intensivsten Peak dieses Ions die Masse 5073.3978 zugeordnet; dieser Wert weicht nur um 5 ppm von dem für <sup>12</sup>C<sub>226</sub><sup>13</sup>C<sub>2</sub><sup>1</sup>H<sub>236</sub><sup>16</sup>O<sub>30</sub><sup>19</sup>F<sub>60</sub><sup>14</sup>N<sub>12</sub><sup>31</sup>P<sub>10</sub> berechneten Wert ab.

Die topologische Struktur [<sup>12</sup>] des [5]Catenans 8-12PF<sub>6</sub> wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen [<sup>13</sup>] bestätigt. Bei Raumtemperatur weist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 8-12PF<sub>6</sub> in CD<sub>3</sub>CN gut auf-

gelöste Signale der Protonen der Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylene)-Komponente bei δ = 5.53, 6.79, 7.72, 7.95 und 8.58 auf, während alle anderen Signale aufgrund von Austauschprozessen verbreitert sind. Erwärmt man eine Lösung dieser Verbindung auf 70 °C (Abb. 6), werden die vier Signale der nicht-äquivalenten Protonen der beiden Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene)Komponenten gut aufgelöst (δ = 5.68, 7.17, 7.94 und 8.58); dies resultiert aus den relativ schnellen Bewegungen und Umlagerungen der Naphthalinringe der makrocyclischen Polyetherkomponente aus bzw. in die Hohlräume dieser beiden kleineren Cyclophane. Die Signale der Naphthalinprotonen blieben allerdings

verbreitert, wahrscheinlich weil sich die chemischen Verschiebungen der aufgespaltenen Signale stärker unterscheiden als die



Schema 2. Fragmentierungsmuster des LSI-Massenspektrums von 8-12PF<sub>6</sub>. Das große rote Rechteck stellt den makrocyclischen Polyether 1, das kleine blaue Rechteck Cyclobis(paraquat-*p*-phenylene)tetrakis(hexafluorophosphat) und das große blaue Rechteck Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylene)tetrakis(hexafluorophosphat) dar. Die angegebenen Massen entsprechen den im Massenspektrum von 8-12PF<sub>6</sub> beobachteten Peaks.

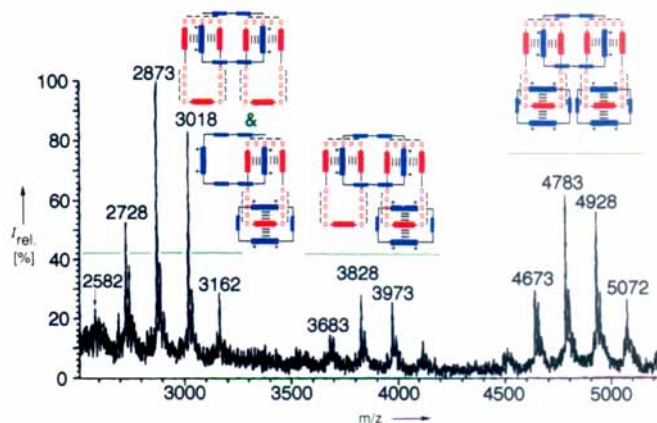


Abb. 4. Der Bereich hoher Massen im Positiv-Ionen-LSI-Massenspektrum von 8-12PF<sub>6</sub>; man erkennt die stufenweise Abspaltung von Hexafluorophosphat-Gegenionen und die schrittweise Abspaltung der beiden kleineren tetrakationischen Cyclophane und eines der macrocyclischen Polyether.

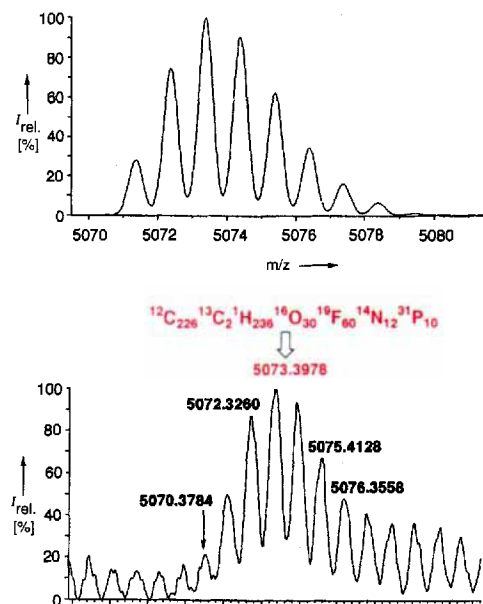


Abb. 5. Vergleich der berechneten Isotopenverteilung (oben) für  $[M - 2\text{PF}_6]^+$  aus dem [5]Catenan 8-12PF<sub>6</sub> mit der des hochauflösten LSI-Massenspektrums (unten).

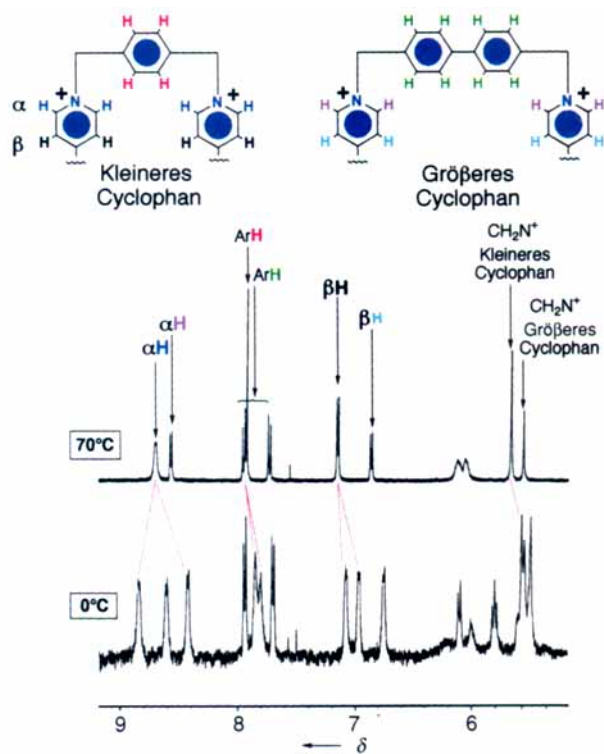


Abb. 6. Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) des [5]Catenans 8-8PF<sub>6</sub> bei 70°C und 0°C. Die Zuordnung der gut aufgelösten Signale bei 0°C wurde durch ein zweidimensionales, homonucleares Korrelationsexperiment (COSY 45) bestätigt. Das Spektrum bei 70°C spiegelt die angenäherte  $D_{2h}$ -Symmetrie des Moleküls wider.

der Cyclophane. Kühlt man die Lösung der Probe auf 0°C ab, erhält man ein Spektrum mit zwei Signalsätzen für die beiden Gruppen äquivalenter Protonen der Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Komponente. Diese Signalverdoppelung bei den kleineren Cyclophanen ist darauf zurückzuführen, daß die 1,5-Dioxy-

naphthalineneinheiten mit ihrer lokalen  $C_{2h}$ -Symmetrie die Symmetrie der Cyclophane erniedrigen, wenn sie sich in ihren Hohlräumen befinden. Das „Einfrieren“ der 1,5-Dioxy-naphthalin-Gruppen, die in den kleineren Cyclophanen lokalisiert sind, zeigt sich durch das Auftauchen von  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen für diese Naphthalinprotonen bei  $\delta = 2.10$  (breites Dublett für H-4/8), 5.82 (Triplett für H-3/7) und 6.10 (Dublett für H-2/6). Die Signale der beiden anderen 1,5-Dioxy-naphthalin-Gruppen in den Polyetherkomponenten bleiben verbreitert, da diese Naphthalin-Gruppen sich vermutlich zwischen dem Inneren und dem Äußeren des größeren tetrakationischen Cyclophans hin und her bewegen. Für die Umorientierung des kleineren Cyclophans bezüglich der im Innern lokalisierten 1,5-Dioxy-naphthalin-einheiten kann man aus dem  $k_c$ -Wert von  $369\text{ s}^{-1}$  bei der Koaleszenztemperatur ( $T_c = +37^\circ\text{C}$ ) für die Dubletts bei  $\delta = 8.42$  und  $8.84$  (0°C;  $\Delta\nu = 166\text{ Hz}$ ) der  $\alpha$ -CH-Protonen des kleineren Cyclophans einen  $\Delta G^\ddagger$ -Wert von  $14.5\text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\pm 0.2\text{ kcal mol}^{-1}$ ) berechnen<sup>[14]</sup>. Eine ähnliche Auswertung der koaleszierenden Dubletts bei  $\delta = 6.97$  und  $7.07$  ( $\Delta\nu = 41\text{ Hz}$ ) der  $\beta$ -CH-Protonen des kleineren Cyclophans liefert mit einem  $k_c$ -Wert von  $92\text{ s}^{-1}$  bei 23°C einen  $\Delta G^\ddagger$ -Wert von  $14.7\text{ kcal mol}^{-1}$  ( $\pm 0.2\text{ kcal mol}^{-1}$ ). Diese mit beiden Sonden ermittelte, übereinstimmende Energiebarriere von ca.  $14.6\text{ kcal mol}^{-1}$  muß überwunden werden, wenn die sich im Inneren der Cyclophanringe befindende 1,5-Dioxy-naphthalin-einheit aus dem Zentrum dieser kleineren Cyclophane herausgeschoben werden soll<sup>[15]</sup>. Das [3]Catenan 4-4PF<sub>6</sub> und das [4]Catenan 7-8PF<sub>6</sub> zeigen in ihren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ähnliche temperaturabhängige Effekte.

Die zweistufige Selbstorganisation<sup>[16]</sup> von Olympiadan aus acht Komponenten wurde dadurch ermöglicht, daß die Moleküle, die es aufbauen, genügend Erkennungsstellen aufweisen<sup>[17]</sup>. Die Synthese von Olympiadan – einem Molekül von gut vier Nanometern Länge in voll kontrahiertem Zustand – ist ein Symbol für die Entwicklung des Konzepts der Selbstorganisation in der chemischen Synthese. Wenn wir ein monodisperses Polymer mit hohem Molekulargewicht, z.B. ein Polycatenan<sup>[18]</sup>, mit maximaler Effizienz, 100% Selektivität und vorherbestimmtem „Informations“-Gehalt durch Selbstorganisation herstellen können, dann ist die Selbstorganisation eine perfekt ausgearbeitete Synthesemethode. Dies ist unser endgültiges Ziel.

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von 1,5-Bis[2-[2-[2-(1-naphthoxy-5-hydroxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]naphthalin (2.03 g, 2.55 mmol) in 100 mL wasserfreiem DMF wurde unter Stickstoff zu einer gerührten Suspension von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (19.39 g, 61.05 mmol) und CsOTs (1.98 g, 6.88 mmol; OTs = Tosylat) in 200 mL wasserfreiem DMF gegeben und die Mischung auf 50°C erwärmt. Nach 1 h wurde eine Lösung von Tetraethylenglycolbistosylat (1.39 g, 2.77 mmol) in 100 mL wasserfreiem DMF innerhalb von 1 h zugegeben, die Mischung auf 80°C erwärmt und weitere 4 d bei 80°C gerührt. Die Lösung wurde danach filtriert, der Rückstand mit 100 mL DMF und 100 mL EtOAc gewaschen, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand zwischen 700 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 250 mL  $\text{H}_2\text{O}$  verteilt. Die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase wurde ein weiteres Mal mit 250 mL Wasser extrahiert, die organischen Phasen getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt [ $\text{SiO}_2$ :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  (9:1)], 1 danach als weißer Feststoff erhalten (0.99 g, 40%, Schmp. 81–83°C); (Positiv-Ionen-FAB-MS):  $m/z = 954$  für  $[M]^+$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.64 - 3.74$  (m, 24H), 3.89 (t,  $J = 5\text{ Hz}$ , 12H), 4.17 (t,  $J = 5\text{ Hz}$ , 12H), 6.72 (d,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 6H), 7.28 (t,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 6H), 7.84 (d,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 6H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 68.0, 69.8, 70.8, 71.1, 105.7, 114.6, 125.1, 126.8, 154.4$ . Wurden 1,11-Bis(1-naphthoxy-5-hydroxy)-3,6,9-trioxaundecan und 1,5-Bis[2-[2-[2-(toluol-*p*-sulfonyl)-ethoxy]ethoxy]ethoxy]naphthalin als Edukte eingesetzt, erhielt man 1 in einer Ausbeute von 35%.

**4-4PF<sub>6</sub>:** 2-2PF<sub>6</sub> (340 mg, 0.44 mmol), 3 (152 mg, 0.45 mmol) und 1 (1.023 g, 1.07 mmol) wurden als Feststoffe zusammengegeben und mit einer wasserfreien Mischung aus 22 mL MeCN, 1 mL DMF und 1 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Die Suspension wurde 10 d bei Raumtemperatur gerührt und danach filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein purpurfarbener Feststoff zurück. Säulenchromatographie [ $\text{SiO}_2$ : MeOH/2M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (aq.)/ $\text{MeNO}_2$  (7:2:1)], Abziehen des

Lösungsmittels im Vakuum, Lösen des Rückstands in  $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{CO}$  und Fällen durch Zugabe von wäßrigem  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  lieferte nach Filtration **4-4PF<sub>6</sub>** als violetten Feststoff (83 mg, 6%, Schmp. 109–111 °C); (Positiv-Ionen-FAB-MS):  $m/z = 3016$ , 2871, 2062, 1917 und 1772 für  $[\text{M} - \text{PF}_6]^{+}$ ,  $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{+}$ ,  $[\text{M} - 1\text{PF}_6]^{+}$ ,  $[\text{M} - 1 - 2\text{PF}_6]^{+}$  bzw.  $[\text{M} - 1 - 3\text{PF}_6]^{+}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.69$ – $3.74$  (m, 48 H), 3.75–3.81 (m, 24 H), 3.82–3.88 (m, 24 H), 5.51 (s, 8 H), 6.21–6.42 (m, 24 H), 6.50–6.64 (m, 20 H), 7.65 (d,  $J_{\text{AB}} = 8\text{ Hz}$ , 8 H), 7.88 (d,  $J_{\text{AB}} = 8\text{ Hz}$ , 8 H), 8.42 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ , 8 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 65.6$ , 68.5, 70.5, 71.4, 71.5, 105.8, 114.2, 125.4, 125.9, 126.4, 128.7, 131.2, 134.5, 141.5, 144.7, 145.0, 154.0. Siehe auch Lit. [9].

**8-12PF<sub>6</sub>**; **5-2PF<sub>6</sub>** (58.4 mg, 0.083 mmol), **6** (24.2 mg, 0.092 mmol) und **4-4PF<sub>6</sub>** (62.9 mg, 0.020 mmol) wurden in 6 mL wasserfreiem DMF gelöst und bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck 2 d gerührt. Dann wurde weiteres **5-2PF<sub>6</sub>** (60.2 mg, 0.085 mmol) und **6** (25.5 mg, 0.096 mmol) zugegeben und weitere 2 d gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **4-8PF<sub>6</sub>**, nur die Säulenchromatographie wurde mit einem Lösungsmittelgradienten durchgeführt [anfangs  $\text{SiO}_2$ :  $\text{MeOH}/2\text{M NH}_4\text{Cl}(\text{aq.})/\text{MeNO}_2$  (7:2:1), dann langsamer Übergang zu  $2\text{M NH}_4\text{Cl}(\text{aq.})/\text{DMF}/\text{MeOH}/\text{MeNO}_2$  (12:10:7:1)]. Der Austausch der Gegenionen erfolgte durch wiederholte Fällung aus wäßrigen  $\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{Me}_2\text{CO}$ -Mischungen und nachfolgendes gründliches Waschen mit Wasser, um jede Spur von Ammoniumsalzen zu entfernen. **4-4PF<sub>6</sub>** wurde aus der Säule zurückgewonnen und durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  gereinigt (28.2 mg, 45%). Reines **7-8PF<sub>6</sub>** wurde als violetter Feststoff isoliert (26.3 mg, 31%, Schmp. > 250 °C), UV/VIS (MeCN, 25 °C):  $\lambda_{\text{max}}$  (Charge-Transfer) = 531 nm,  $\epsilon = 2190\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$ , LSI-MS:  $m/z = 4118$ , 3973, 3828, 3699 und 3554 für  $[\text{M} - \text{PF}_6]^{+}$ ,  $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{+}$ ,  $[\text{M} - 3\text{PF}_6]^{+}$ ,  $[\text{M} - 4\text{PF}_6]^{+}$  bzw.  $[\text{M} - 5\text{PF}_6]^{+}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 70 °C):  $\delta = 3.60$ – $4.00$  (m, 96 H), 5.55 (s, 8 H), 5.68 (s, 8 H), 6.00–6.20 (br.m, 18 H), 6.32 (d,  $J = 8\text{ Hz}$ , 6 H), 6.47 (d,  $J = 8\text{ Hz}$ , 6 H), 6.61 (t,  $J = 8\text{ Hz}$ , 6 H), 6.70–6.85 (br.m, 8 H), 7.16–7.20 (m, 8 H), 7.70 (d,  $J_{\text{AB}} = 8\text{ Hz}$ , 8 H), 7.92–7.99 (m, 16 H), 8.45–8.55 (m, 8 H), 8.68–8.76 (m, 8 H). Reines **8-12PF<sub>6</sub>** wurde als violetter Feststoff erhalten (5.1 mg, 5%, Schmp. > 250 °C) UV/VIS (MeCN, 25 °C):  $\lambda_{\text{max}}$  (Charge-Transfer) = 534 nm,  $\epsilon = 2640\text{ mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$ , LSI-MS:  $m/z = 5072$ , 4928, 4783 und 4673 für  $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{+}$ ,  $[\text{M} - 3\text{PF}_6]^{+}$ ,  $[\text{M} - 4\text{PF}_6]^{+}$  bzw.  $[\text{M} - 5\text{PF}_6]^{+}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 70 °C):  $\delta = 3.60$ – $4.10$  (m, 96 H), 5.58 (s, 8 H), 5.68 (s, 16 H), 5.95–6.25 (br.m, 24 H), 6.89 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ , 8 H), 7.17 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ , 16 H), 7.75 (d,  $J_{\text{AB}} = 8\text{ Hz}$ , 8 H), 7.94 (s, 16 H), 7.97 (d,  $J_{\text{AB}} = 8\text{ Hz}$ , 8 H), 8.58 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ , 8 H), 8.73 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ , 16 H); (die übrigen 12 Protonen sind an die Naphthalinringe gebunden. Die entsprechenden Signale sind durch Austauschvorgänge so stark verbreitert, daß sie mit der Basislinie verschmelzen).

Eingegangen am 18. Januar 1994 [Z 6627]

- [1] Der Trivialname Olympiaden wurde für das Pentacatenan vorgeschlagen, das dem Symbol der Olympischen Spiele ähnelt (siehe N. van Gulick, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 619 sowie das Vorwort zu dieser Arbeit von D. M. Walba auf Seite 618). Die Sonderausgabe (Hrsg.: J.-P. Sauvage) des *New Journal of Chemistry* vom Oktober/November 1993 mit dem Titel „Topology in Molecular Chemistry“ enthält viele hervorragende Arbeiten zu Catenanen.
- [2] A. Nickson und E. F. Silversmith (*Organic Chemistry: The Name Game, Pergamon, New York*, **1987**, S. 160) haben darauf hingewiesen, daß das Wappen der Ciba-Foundation einem [5]Catenan entspricht, dessen Ringe sich ein wenig von dem Symbol der Olympischen Spiele unterscheiden. „Neither of these concatenated emblems has chemical significance...“, so wird festgestellt, „both symbols promote universal brotherhood among the five continents – the former in athletics and the latter in education and knowledge.“
- [3] Eine einzige Makrocyclisierung lieferte eine Reihe von Catenanen mit drei bis sieben Ringen, bei denen ein großer Ring von zwei bis sechs Ringen umschlossen wurde. Die Struktur dieser Catenane unterscheidet sich von der in dieser Mitteilung beschriebenen linearen Catenane. Siehe C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, A.-K. Khémis, J.-P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 661; J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319; F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A.-K. Khémis, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4023; C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 113. Vor kurzem wurden drei Ringe in einem zentralen Bicyclus in einer templatgesteuerten Synthese zu einem Catenan verknüpft. Siehe C. O. Dietrich-Buchecker, B. Frommberger, I. Luer, J.-P. Sauvage, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1434.
- [4] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 433.
- [5] P. R. Ashton, M. Blower, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, R. Ballardini, M. Ciano, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, C. H. McLean, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 689. [6] P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, K. P. Parry, M. Pietraszkiewicz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1042.
- [7] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] In geringer Menge entstand ein [2]Catenan aus einer Cyclobis (paraquat-4,4'-biphenylen)cyclophan-Einheit und einem Makrocyclus I. Die Verbindung wur-

de als purpurfarbener Feststoff isoliert (2%, Schmp. 159–161 °C), Positiv-Ionen-FAB-MS:  $m/z = 2062$ , 1916 und 1770 für  $[\text{M} - \text{PF}_6]^{+}$ ,  $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{+}$  bzw.  $[\text{M} - 3\text{PF}_6]^{+}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.72$ – $3.76$  (m, 24 H), 3.81–3.86 (m, 12 H), 3.97–4.02 (m, 12 H), 5.69 (s, 8 H), 6.43–6.53 (m, 12 H), 6.78 (t,  $J = 8\text{ Hz}$ , 6 H), 7.51 (d,  $J = 6.5\text{ Hz}$ , 8 H), 7.56 (d,  $J_{\text{AB}} = 8\text{ Hz}$ , 8 H), 7.64 (d,  $J_{\text{AB}} = 8\text{ Hz}$ , 8 H), 8.75 (d,  $J = 6.5\text{ Hz}$ , 8 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 65.7$ , 68.7, 70.3, 71.2, 71.4, 106.4, 114.0, 126.5, 126.6, 126.7, 128.8, 130.7, 134.3, 141.6, 145.5, 147.4, 154.2.

- [9] Die geringe Löslichkeit von **1** in Acetonitril erschwert die effektive Selbstorganisation zum [3]Catenan.
- [10] FAB-MS (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry) an **4-4PF<sub>6</sub>** wurde an einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer (Beschleunigungsspannung: 3 kV; Auflösung 1000) mit einem DS90-Datensystem und einer Off-line-Sun-Workstation zur Verarbeitung der Rohdaten durchgeführt. Zur Erzeugung des Atomstrahls diente eine angepaßte Sattelfeldquelle (Ion Tech Ltd.) bei etwa 8 keV und ein Röhrenstrom von etwa 2 mA. Der Primärstrahl wurde mit Krypton erzeugt, und die Proben wurden in einer auf einem Edelstahlprobenkopf aufgetragenen Schicht von wenig 3-Nitrobenzylalkohol gelöst. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Positiv-Ionen-Modus mit einer Scangeschwindigkeit von 30 s pro Zehnerpotenz  $m/z$ -Werte.
- [11] Die LSI-MS (Flüssigphasen-Sekundärionen-Massenspektrometrie)-Messungen an **7-8PF<sub>6</sub>** und **8-12PF<sub>6</sub>** wurden an einem Kratos-Concept-1 H-Massenspektrometer (Beschleunigungsspannung: 8 kV, Auflösung: 1000) mit einer Sun-Sparc-Station und Mach3-Software durchgeführt. 1–2  $\mu\text{L}$  einer Lösung der Proben in Aceton wurden zu einer 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix gegeben. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Positiv-Ionen-Modus mit einer Scangeschwindigkeit von 5 Sekunden pro Zehnerpotenz  $m/z$ -Werte. Wir danken Kratos Analytical für die Unterstützung, insbesondere Dr. M. Kimber, Dr. H. Wight und Dr. J. Moncur für die Aufnahme der Massenspektren dieser Verbindungen.
- [12] Außer der linearen Anordnung von Makrocyclen gibt es einige topologische Isomere, deren Bildung bei der Selbstorganisation des [5]Catenans **8-12PF<sub>6</sub>** möglich wäre. Besonders bedenkenswert ist die mögliche Entstehung eines isomeren [5]Catenans, bei dem zwei Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)-Ringe in dieselbe Komponente **1** eingehakt werden. Dieselbe Verknüpfung könnte gleichzeitig an dem anderen Ring **1** ablaufen und so zu einem [6]- und einem [7]Catenan führen. Es gibt erste Hinweise darauf, daß sich diese Produkte unter geeigneten Bedingungen tatsächlich bilden. Ein anderes mögliches Produkt ist ein cyclisches Dimer des tetrakationischen Cyclophans, das sich in die Makrocyclen **1** des [3]Catenans einfügt, so daß ein cyclisches [4]Catenan entsteht. Alle genannten und alle anderen Möglichkeiten können aufgrund der spektroskopischen Daten für **8-12PF<sub>6</sub>** ausgeschlossen werden.
- [13] Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AMX400-Spektrometer bei 400.13 bzw. 100.63 MHz erhalten. Chemische Verschiebungen bezogen auf  $\text{Me}_4\text{Si}$  mit Hilfe der  $\text{CHD}_2\text{-COCHD}_2$ - oder  $\text{CHD}_2\text{CN}$ -Signale.
- [14] Die  $k_c$ -Werte wurden aus den aufgelösten  $\Delta\delta$ -Werten für Austauschsignale mit der Nährungsgleichung  $k_c = \pi(\Delta\nu)/(2)^{1/2}$  erhalten (I. O. Sutherland, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1971**, *4*, 71). Zur Berechnung der  $\Delta G^\ddagger$ -Werte bei der Koaleszenztemperatur mit der Eyring-Gleichung wurden die Geschwindigkeitskonstanten und die beobachteten Koaleszenztemperaturen für die Dubletts der  $\alpha$ -CH- und der  $\beta$ -CH-Protonen an den kleineren tetrakationischen Cyclophanen in **8-12PF<sub>6</sub>** herangezogen.
- [15] Bei einem hochgeordneten [2]Catenan, bei dem die Kronenetherkomponente (DNP38C10) zwei 1,5-Dioxynaphthalineinheiten enthält, wurden zwei Bewegungsvorgänge des cyclischen Polyethers bezüglich Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) beobachtet: erstens eine Verschiebung des eingeschlossenen Naphthalinlins mit anschließender Umorientierung und erneutem Eintritt in den Hohlraum ( $\Delta G^\ddagger = 15.8\text{ kcal mol}^{-1}$ ) und zweitens eine Rotation des Kronenethers durch den Hohlraum des tetrakationischen Cyclophans ( $\Delta G^\ddagger = 17.2\text{ kcal mol}^{-1}$ ): P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 634.
- [16] J. F. Stoddart, *Host-Guest Molecular Interactions: From Chemistry to Biology (Ciba Found. Symp.* **1991**, *158*, 5–22); J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153; G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312; J. Rebek, Jr., *Molecular Recognition: Chemical and Biochemical Problems II (Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1992**, *111*, S. 65–73).
- [17] J.-M. Lehn, *Science* **1993**, *260*, 1762.
- [18] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2351.