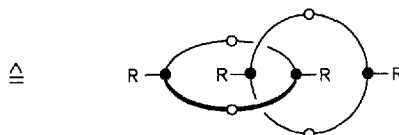
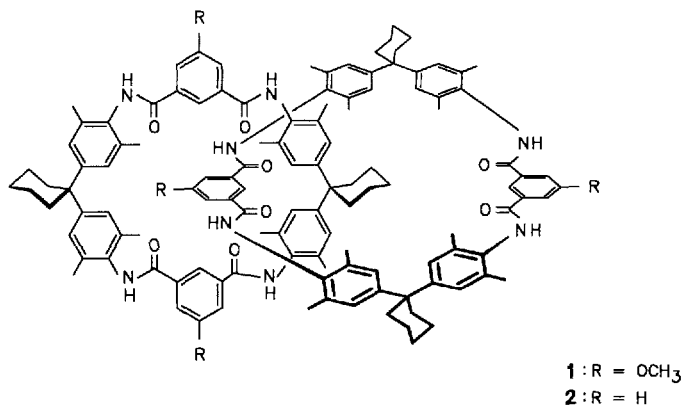
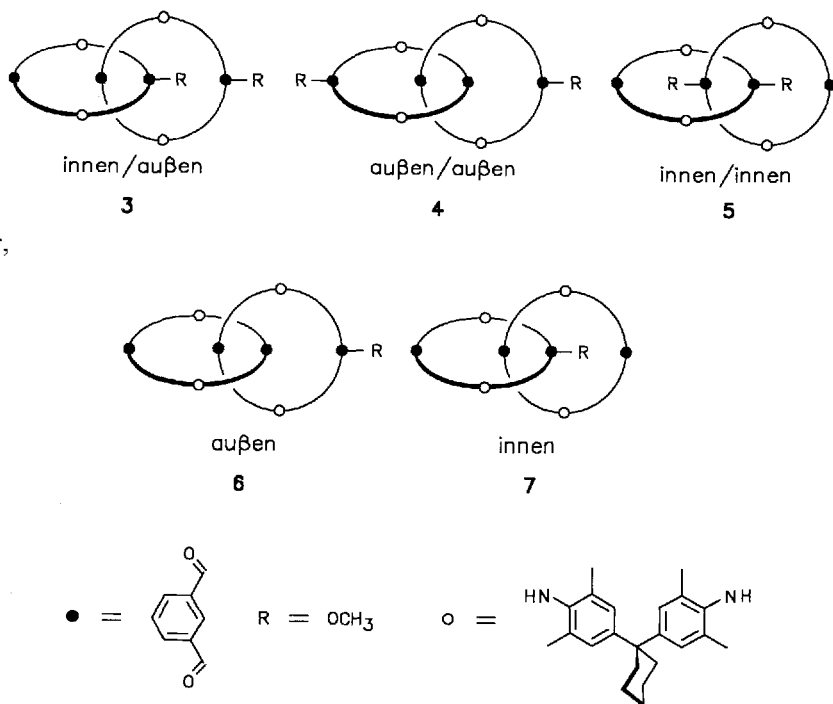


- 932; b) J. E. Resek, P. Peak, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 405; c) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879; d) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356.
- [17] Röntgenstrukturanalyse von **17**: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator,  $T = 20^\circ \text{C}$ , Kristallabmessungen  $0.63 \times 0.31 \times 0.32 \text{ mm}$ ,  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 9.357(1)$ ,  $b = 10.931(1)$ ,  $c = 22.109(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 2261.3(3) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.09 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $m(\text{MoK}\alpha) = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ , 2180 gemessene Reflexe, 2180 unabhängige Reflexe, 984 Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ,  $\omega$ - $2\theta$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}} = 50.2^\circ$ , Scangeschwindigkeit  $5.5$ – $16.5^\circ \text{ min}^{-1}$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-86 gelöst. Die Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome auf der Basis von  $F_o^2$  erfolgte mit dem Programm SHELXL-93. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet. Wichtungsschema:  $wR^2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ,  $R(R_w) = 0.055$  (0.119), Restelektronendichte  $0.30 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58248 angefordert werden.
- [18] **17**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 0.90$  (s, 1-CH<sub>3</sub>), 2.10 (m, 5-H), 3.04 (dt,  $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 4.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 8.7 \text{ Hz}$ , 3H), 3.30 (d, 2-H), 3.63–3.75 (dd, 3-H; m, 6-H), 3.82 (m,  $^3J(\text{H}_3, \text{H}_6) = 10.6 \text{ Hz}$ , 6-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.23$  (C-1-CH<sub>3</sub>), 28.95 (C-5), 34.87 (C-1), 56.80 (C-4), 61.73 (Benzyl), 54.82 (C-6), 72.42 (C-3), 76.95 (C-2).
- [19] **13**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.10$ – $1.80$  (m, Ox-CH<sub>3</sub>), 1.40 (d,  $^3J(\text{H}_1, \text{H}_2) = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H), 2.15 (m, 4-H), 3.05 (m, 3-H), 3.60 (s, 7-H), 3.61–3.79 (m, 10-H, 14-H, 17-H), 3.95 (d, 16-H), 5.18 (dd,  $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 6.6 \text{ Hz}$ , 3H), 5.41 (dq,  $^3J(\text{H}_2, \text{H}_3) = 3.8 \text{ Hz}$ , 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.23$  (C-1), 27.98 (C-4), 52.15 (C-7), 54.88 (C-14, C-15), 57.50 (C-3), 70.28, 70.39 (C-2 und C-5), 127.23, 128.51, 129.02, 139.84 (Ph), 171.94 (C-6). **14**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.10$ – $1.80$  (m, Ox-CH<sub>3</sub>), 1.55 (d, 5-H), 2.15 (m, 3-H), 3.20 (m, 2-H), 3.62–3.90 (m, 9-H, 13-H, 15-H, 16-H), 4.27 (d,  $^3J(\text{H}_1, \text{H}_2) = 4.7 \text{ Hz}$ , 2H), 5.25 (tq,  $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 6.8 \text{ Hz}$ , 3H,  $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 6.2 \text{ Hz}$ , 4H), 7.21–7.42 (Ph);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.56$  (C-5), 31.83 (C-3), 53.74 (C-2), 54.41 (C-15, C-16), 61.23 (t, C-1), 70.14 (C-4), 127.26, 128.44, 129.33, 139.73 (Ph).
- [20] D. Hoppe, M. Paetow, F. Hintze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 394.



zueinander senkrechte Präorganisation der an der Catenanbildung beteiligten Bausteine – auf drei Effekten beruht: der sterischen Komplementarität, der H-Brücken-Wechselwirkung zwischen Carbonylsauerstoff- und Amidwasserstoffatomen sowie auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[7]</sup> der Benzolringe von Wirt- und Gast-Bauteilen<sup>[5, 6]</sup>.

Wir berichten nun über die Synthese der isomeren Catenane **3**–**5** sowie **6** (Schema 1) und die daraus ableitbaren Rück-



Schema 1. Die drei isomeren disubstituierten Catenane **3**–**5** sowie die beiden monosubstituierten Catenane **6** und **7**.

## Isomere Catenane vom Lactamtyp und ihr Bildungsmechanismus

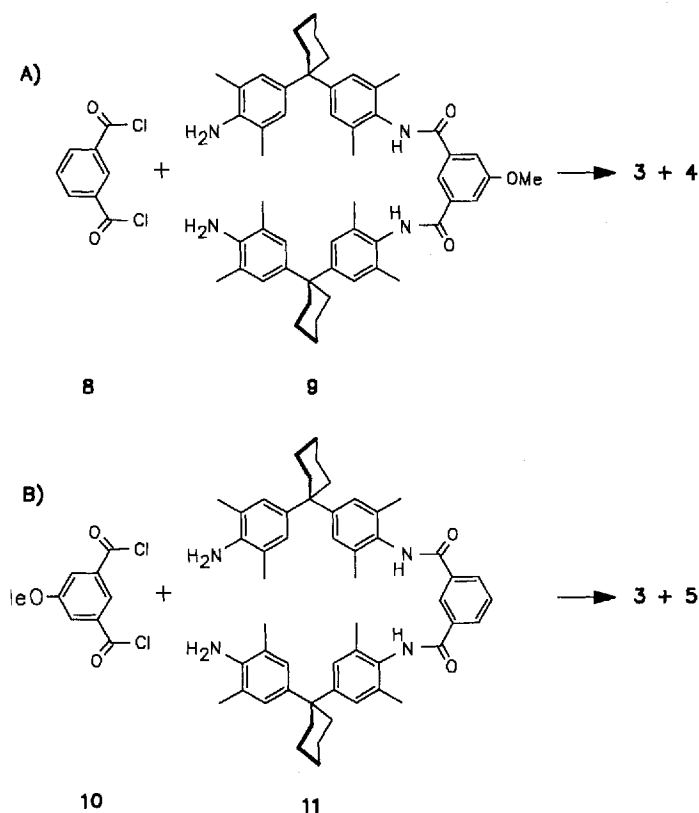
Stephan Ottens-Hildebrandt, Stephan Meier, Wolfgang Schmidt und Fritz Vögtle\*

Catenane<sup>[1]</sup> sind, wie die steigende Zahl von Veröffentlichungen zeigt, Verbindungen, die in den letzten Jahren zunehmend an Interesse gewonnen haben. Hervorzuheben sind hierbei die Arbeiten von Sauvage et al.<sup>[2]</sup> und Stoddart et al.<sup>[3]</sup>, durch die bestimmte Gruppen von Catenanen gut zugänglich geworden sind. Der Grund für die hierbei erzielten hohen Ausbeuten liegt in der geschickten Nutzung von supra-molekularen Templateffekten<sup>[4]</sup>. Auch die 1992 entdeckten ein-<sup>[5]</sup> und zweistufigen Synthesen<sup>[6]</sup> des neutralen Catenantyps **1**, **2** zeichnen sich bei verblüffend einfachen Bausteinen durch bemerkenswerte Ausbeuten aus. Die Frage nach dem Mechanismus der Bildung von Catenanen dieses Octalactamtyps, insbesondere nach der zugrundeliegenden Templatewechselwirkung, ist jedoch noch nicht hinlänglich beantwortet. Bisher wird angenommen, daß die „Orthogonalisierung“ – die

schlüsse auf deren Bildungsmechanismus. Das zur Synthese des monomethoxysubstituierten Catenans **6** entwickelte Verfahren eröffnet dabei erstmals den Zugang zu Catenanen vom Lactamtyp, die aus zwei verschiedenen ineinander verflochtenen Makrocyclen bestehen. Es ermöglicht darüber hinaus den Nachweis der Entstehung von Catenanen schon mit Hilfe der Massenspektrometrie<sup>[8]</sup>.

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. S. Ottens-Hildebrandt, Dipl.-Chem. S. Meier, Dipl.-Chem. W. Schmidt  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/735662

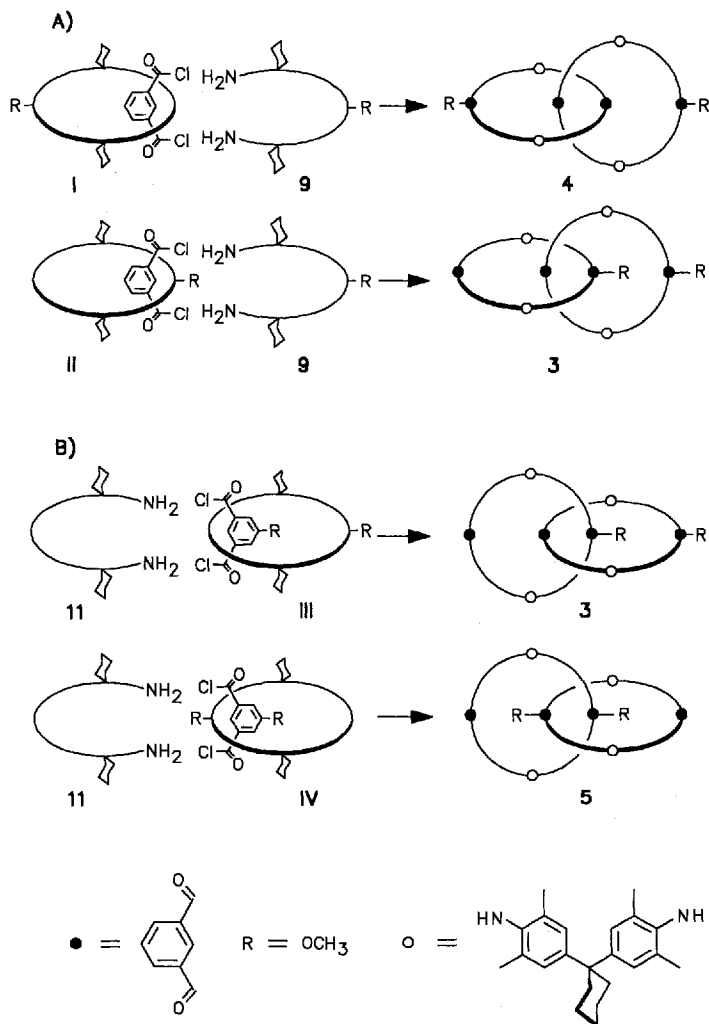
Die isomeren [2]Catenane **3–5** sowie **6** wurden auf drei unterschiedlichen Wegen (A–C) gewonnen (Schema 2 und 4). Zu den Isomeren **3** und **4** (Synthese A) führte die von Hunter<sup>[6]</sup> entwickelte Synthesestrategie, indem anstelle des unsubstituierten Diamins **11** das methoxysubstituierte Diamin **9** mit Isophthalsäuredichlorid **8** unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen umgesetzt wurde. Dabei fielen neben den substituierten Makromonocyclen **12** und **13** (siehe Schema 4) auch die isomeren Dimethoxycatenane **3** und **4** in 17 bzw. 23 % Ausbeute an<sup>[9]</sup>. Diese konnten säulenchromatographisch getrennt werden und unterscheiden sich im NMR-Spektrum auf charakteristische Weise<sup>[10]</sup>.



Schema 2. Bei der Synthese A entstehen teilweise andere dimethoxysubstituierte Catenane (**3**, **4**) als bei der Synthese B (**3**, **5**).

Auf der Suche nach dem dritten möglichen dimethoxysubstituierten Catenan-Isomer **5** führten wir anschließend die Synthese mit umgekehrtem Substituentenmuster, d. h. mit 5-Methoxyisophthalsäuredichlorid **10** und dem Diamin **11** durch (Synthese B). Dabei stellten wir fest, daß neben den Monocyclen **12** und **13** ausschließlich die beiden Isomere **3** und **5** (in 2.7 bzw. 1.4 % Ausbeute) gebildet wurden. Auch das so erhaltene dritte Isomer **5** konnte säulenchromatographisch isoliert werden. Seine NMR-Spektren ähneln in wichtigen Teilen erwartungsgemäß denen des Catenans **1**.

Aus der selektiven Bildung der stabilen Isomere **4** und **5**<sup>[11]</sup> (je nach Reaktionsweg) lassen sich nun genauere Aussagen über den Mechanismus der Catenanverschlingung ableiten. Wir gehen davon aus, daß der für die Catenanbildung notwendige supramolekulare Templateffekt erreicht wird, indem sich das jeweilige Isophthalsäuredichlorid (**8**, **10**) als Gast so in den intermediär gebildeten Makromonocyclen **12** „einnistet“, daß sein Metaphenyl-Ring orthogonal zur Ringebene des Wirts **12** steht (Schema 3)<sup>[12]</sup>. Wegen der beiden Isophthaloyl-Bindungs-

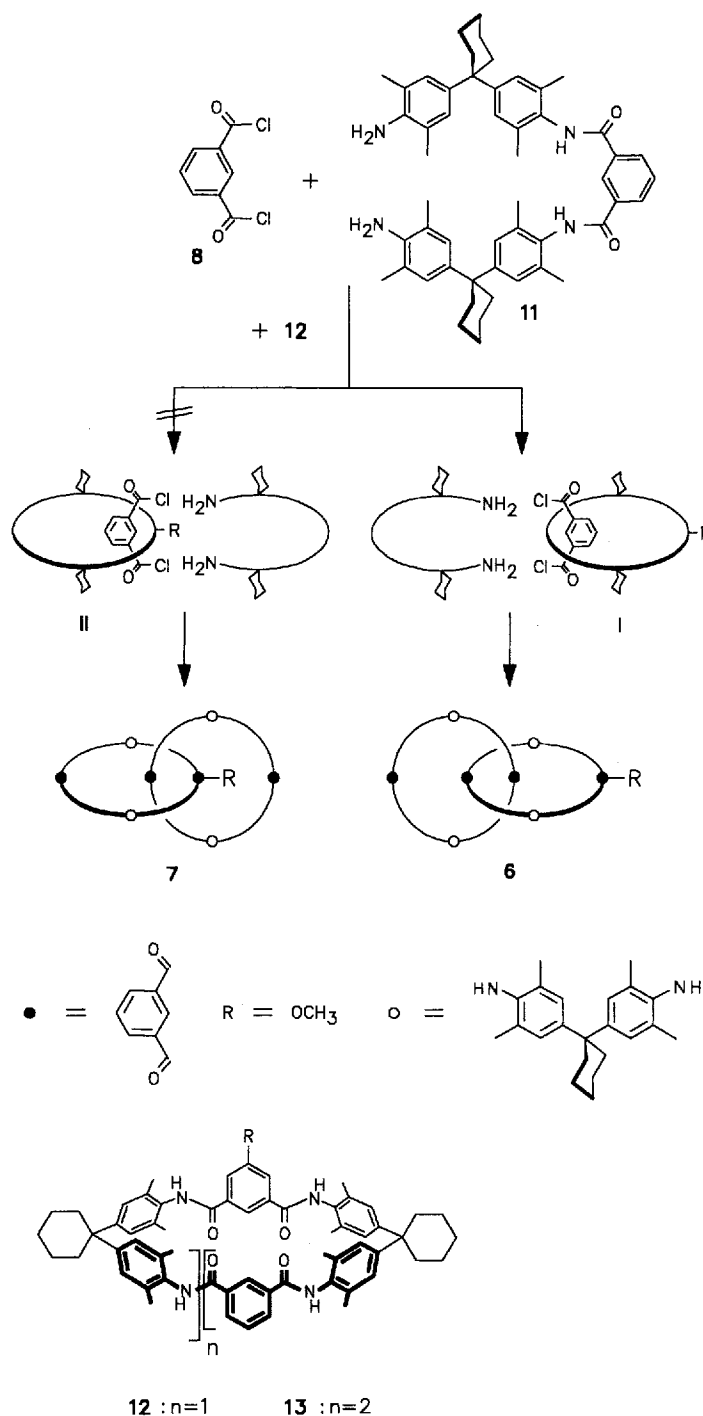


Schema 3. Mit dem hier vorgeschlagenen Templat- und Orthogonalisierungsmechanismus (vgl. I–IV) läßt sich die Bildung der unterschiedlichen Catenan-Isomere (**3**, **4** und **5**) auf den Synthesewegen A bzw. B zwanglos erklären.

stellen des Wirtcyclus wären dann für jedes Säuredichlorid (**8** oder **10**) zwei verschiedene Orientierungen (I, II bzw. III, IV) denkbar, die je nach Reaktionsweg (A bzw. B) zusätzlich zum Isomer **3** selektiv das Isomer **4** bzw. **5** liefern würden.

Mit diesen Vorstellungen über den Reaktionsablauf ist nun auch eine vorläufige Erklärung der deutlich unterschiedlichen Ausbeuten in den Synthesen A und B möglich: Im Falle von B könnte die Komplexierung des Säuredichlorids durch dessen Methoxysubstituenten aus sterischen Gründen erschwert sein. Damit würde die Menge der entstehenden Catenane **3** und **5** – verglichen mit der an **3** und **4** bei Synthese A – verringert werden.

Zur Untermauerung der Hypothese, daß die untersuchte Reaktion über einen intermediär gebildeten Monocyclen des Typs **12** verläuft, führten wir die Synthese C durch (Schema 4). Hierbei legten wir den bei den Experimenten A und B als Nebenprodukt erhaltenen Cyclen **12** in der Reaktionslösung vor und setzten die schon von Hunter mit anderer Zielrichtung verwendeten Bausteine **8** und **11**<sup>[6]</sup> miteinander um. Von den beiden möglichen monomethoxysubstituierten Isomeren **6** und **7** erhielten wir **6** in 3 % Ausbeute. Seine Bildung beweist die Vereinigung der drei Reaktionskomponenten **8**, **11** und **12** zu einem Molekül und ist mit dem von uns in den Schemata 3 und 4 formulierten Orthogonalisierungs- und Verflechtungsmechanis-



Schema 4. Synthese C. Der bei der Reaktion vorgelegte Makromonocyclus **12** wird von den Reagentien **8** und **11** zum Catenan **6** „catenisiert“. Das Säuredichlorid **8** wird als Gast im Wirt **12** orthogonal eingelagert (**I**) [12]. Dies bewirkt die Fixierung der funktionellen Gruppen und damit eine Präorganisation für die Reaktion mit dem Diamin **11**.

mus in Einklang. Andere Mechanismen, vor allem das gegenseitige Verflechten zweier offenkettiger Bausteine – z.B. von **8** mit **9** oder von **9** mit einem zweiten Molekül **9** – scheinen nicht zum Tragen zu kommen.

Die Reaktionsführung C bietet den Vorteil, daß sich das über den Monocyclus **12** gebildete Catenan eindeutig anhand des Molekülpeaks im Massenspektrum des Rohprodukts identifizieren läßt, da der entsprechende zum Catenan **6** isomere Ma-

kromonocyclus (gleiche Molekülmasse) hier nicht gebildet werden kann.

Die Konsequenzen, die sich aus der Kenntnis des Orthogonalisierungs- und Verflechtungsmechanismus ergeben, sind weitreichend: In Zukunft stehen Reaktionspartner der Typen I–IV zur Verfügung, in denen ein Wirthohlraum (z.B. **12**) und ein (di-)funktionalisierter Gast (**8**, **10**) supramolekular aneinander gebunden als orthogonalisiertes Präcatenan (Prärotaxan, vgl. I–IV) mit zwei funktionellen Gruppen weiterreagieren können. Die Möglichkeit zur Bildung zahlreicher weiterer Catenantypen durch Umsetzung mit anderen Reaktionspartnern sowie die Bildung von Rotaxanen zeichnen sich ab.

### Experimentelles

Synthese A: Zu 1 L wasserfreiem Dichlormethan tropften wir unter Argon synchron 24 h lang 1.04 g (1.29 mmol) **9** unter Zusatz von 0.4 mL Triethylamin und 0.26 g (1.29 mmol) **8**, gelöst in je 250 mL wasserfreiem Dichlormethan. Anschließend wurde zur Trockene eingedunstet, mit 300 mL Chloroform aufgenommen, mit 50 mL Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase mit  $MgSO_4$  getrocknet, abfiltriert und eingedunstet. Der Rückstand wurde an Kieselgel (40–60  $\mu m$ ) chromatographiert (Dichlormethan:Essigester 7:1), wobei vier Fraktionen isoliert werden konnten.

Erste Fraktion (Catenan-Isomer **4**): Ausbeute 300 mg (23%); Dünnschichtchromatographie (DC) ( $SiO_2$ ):  $R_f = 0.58$  (Dichlormethan:Essigester 7:1); Schmp.  $> 300^\circ C$  (Zers.);  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3/CD_3OD$  95/5):  $\delta = 0.37$  (s, 6H; Ar- $CH_3$ ), 0.72 (s, 6H; Ar- $CH_3$ ), 1.00–2.40 (Signalgruppe, 76H; Ar- $CH_3$  und aliphatische  $CH_2$ ), 3.64 (s, 6H; OCH<sub>3</sub>), 6.02, 6.06 (breit, 4H; arom. H), 6.45–6.60 (breit, 4H; arom. H), 6.78, 6.84 (breit, 4H; arom. H), 7.00–7.10 (breit, 4H; arom. H), 7.13 (dt,  $^3J = 8$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H; arom. H), 7.17 (t,  $^3J = 8$  Hz, 2H; arom. H), 7.31 (pseudo-t,  $^4J = 1.5$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H; arom. H), 7.60 (pseudo-t,  $^4J = 1.5$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H; arom. H), 7.78 (dt,  $^3J = 8$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H; arom. H), 7.88 (t,  $^4J = 1.6$  Hz, 2H; arom. H), 8.26 (t,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H; arom. H);  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3/CD_3OD$  95/5):  $\delta = 16.71$ , 17.90, 18.20, 18.32, (Ar- $CH_3$ ), 22.81, 26.18, 34.24, 34.52, 35.93, 36.23 ( $CH_2$ ), 44.62, 45.11 ( $C_q$ ), 55.42 (OCH<sub>3</sub>), 116.85, 117.37, 122.85, 125.03, 127.42, 127.68, 128.37, 129.52, 130.75 (CH), 125.50, 130.08, 130.21, 130.83, 130.88, 130.95, 132.62, 133.70, 134.15, 134.29, 134.72, 134.79, 135.70, 135.81, 136.06, 146.15, 146.36, 148.56, 149.44, 160.48, 163.20, 163.98, 164.04, 166.27, 166.34, 168.75 ( $C_q$ ); FAB-MS:  $m/z$ : 1871.0 [(M + H)<sup>+</sup>] ( $C_{122}H_{132}N_8O_{10}$ : 1870.43).

Zweite Fraktion (Catenan-Isomer **3**): Ausbeute 220 mg (17%); DC ( $SiO_2$ ):  $R_f = 0.32$  (Dichlormethan:Essigester 7:1); Schmp.  $> 300^\circ C$  (Zers.);  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CD_2Cl_2/CD_3OD$  95/5):  $\delta = 0.61$  (s, 6H; Ar- $CH_3$ ), 0.90–2.70 (Signalgruppe, 82H; Ar- $CH_3$  und aliphatische  $CH_2$ ), 3.85, 3.90 (s, 6H; OCH<sub>3</sub>), 6.29, 6.32 (breit, 4H; arom. H), 6.79 (breit, 4H; arom. H), 6.97 (breit, 1H; arom. H), 7.05, 7.12 (breit, 4H; arom. H), 7.20–7.36 (breit, 4H; arom. H), 7.42 (breit, 2H; arom. H), 7.51 (breit, 1H; arom. H), 7.60–7.70 (Signalgruppe), 3H; arom. H), 7.80–7.95 (Signalgruppe, 2H; arom. H), 8.08 (d,  $^3J = 8$  Hz, 1H; arom. H), 8.09 (breit, 1H; arom. H), 8.32 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1H; arom. H), 8.34, 8.47 (s, 2H; Amid-H), 8.55 (breit, 1H; arom. H), 8.77 (breit, 1H; arom. H), 8.91 (breit, 1H; arom. H), 8.93, 9.08, 9.14, 9.22, 9.28 (s, 5H; Amid-H);  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3/CD_3OD$  95/5):  $\delta = 17.01$ , 18.12, 18.34, 18.53, 18.66 (Ar- $CH_3$ ), 23.31, 26.61, 34.67, 34.90, 36.30, 36.64 ( $CH_2$ ), 45.08, 45.12, 45.52 ( $C_q$ ), 55.93, 56.32 (OCH<sub>3</sub>), 112.09, 117.22, 117.43, 118.10, 123.41, 123.68, 125.06, 125.53, 127.96, 128.57, 131.15, 132.32 (CH), 129.67, 130.90, 131.09, 131.33, 131.39, 131.55, 132.21, 132.32, 133.14, 133.51, 134.26, 134.70, 134.84, 134.95, 135.07, 135.32, 136.17, 136.24, 136.34, 136.51, 137.58, 146.43, 146.57, 149.05, 149.89, 160.68, 160.86, 163.54, 163.63, 164.26, 166.41, 166.78, 168.91, 169.20 ( $C_q$ ); FAB-MS:  $m/z$ : 1869.8 [(M + H)<sup>+</sup>].

Dritte Fraktion (Dimer **12**): Ausbeute 370 mg (28%); DC ( $SiO_2$ ):  $R_f = 0.28$  (Dichlormethan:Essigester 7:1); Schmp.  $> 300^\circ C$  (Zers.);  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3/CD_3OD$  95/5):  $\delta = 1.51$  (breit, 4H; aliphatische  $CH_2$ ), 1.63 (breit, 8H; aliphatische  $CH_2$ ), 2.16 (s, 24H; Ar- $CH_3$ ), 2.32 (breit, 8H; aliphatische  $CH_2$ ), 3.92 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 6.98 (s, 8H; arom. H), 7.63 (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H; arom. H), 7.64 (t,  $^3J = 5$  Hz, 1H; arom. H), 7.92 (t,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H; arom. H), 8.09 (dd,  $^3J = 5$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H; arom. H), 8.33 (t,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H; arom. H);  $^{13}C$ -NMR (62.9 MHz,  $CDCl_3/CD_3OD$  95/5):  $\delta = 17.85$  (Ar- $CH_3$ ), 22.52, 25.92, 34.97 ( $CH_2$ ), 44.80 ( $C_q$ ), 55.17 (OCH<sub>3</sub>), 116.33, 118.50, 125.97, 129.10, 130.98 (CH), 130.74, 130.93, 134.64, 134.66, 135.50, 147.79, 160.41, 166.37, 166.67 ( $C_q$ ); FAB-MS:  $m/z$ : 935.5 [(M + H)<sup>+</sup>] ( $C_{61}H_{66}N_4O_5$ : 935.22).

Vierte Fraktion (Tetramer **13**): Ausbeute 100 mg (7.7%); DC ( $SiO_2$ ):  $R_f = 0.1$  (Dichlormethan:Ethanol 50:1); Schmp.  $> 300^\circ C$  (Zers.); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3288 (br), 2925 (s), 2855 (s), 1656 (s), 1593 (m), 1500 (vs), 1372 (m), 1361 (s), 1252 (s), 1170 (m), 1051 (m), 856 (m), 752 (m), 723 (m); FAB-MS:  $m/z$ : 1870.9 [(M + H)<sup>+</sup>].

Synthese B: Analog Synthese A, jedoch unter Verwendung von 1.00 g (1.29 mmol) **11** und 0.30 g (1.29 mmol) **10**. Der Rückstand wurde an Kieselgel (40–60 µm) chromatographiert (Dichlormethan:Essigester 7:1), wobei vier Fraktionen isoliert werden konnten.

Erste Fraktion (Catenan-Isomer **3**): Ausbeute 35 mg (2.7%).

Zweite Fraktion (Catenan-Isomer **5**): Ausbeute 18 mg (1.4%); DC (SiO<sub>2</sub>):  $R_f$  = 0.22 (Dichlormethan:Essigester 50:1); Schmp. > 300 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD 95/5):  $\delta$  = 0.35, 0.77 (s, 12H; Ar-CH<sub>3</sub>), 1.00–2.50 (Signalgruppe, 76H; Ar-CH<sub>3</sub> und aliphatische CH<sub>2</sub>), 3.63 (s, 6H; OCH<sub>3</sub>), 6.06, 6.09 (breit, 4H; arom. H), 6.45–6.55 (breit, 4H; arom. H), 6.65 (breit, 2H; arom. H), 6.8 (breit, 2H; arom. H), 6.86 (breit, 2H; arom. H) 6.95–7.15 (breit, 4H; arom. H), 7.36 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H; arom. H), 7.40, 7.45 (breit, 4H; arom. H), 7.8 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H; arom. H), 8.10 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H; arom. H), 8.65 (breit, 2H; arom. H); <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD 95/5):  $\delta$  = 16.39, 17.84, 18.07, 18.13, 18.06 (Ar-CH<sub>3</sub>), 22.66, 26.05, 34.20, 34.50, 35.99, 36.21 (CH<sub>2</sub>), 44.49, 44.96 (C<sub>q</sub>), 55.55 (OCH<sub>3</sub>), 111.26, 117.38, 122.75, 123.22, 124.70, 124.92, 127.30, 128.28, 129.13, 131.67, 131.84 (CH), 130.26, 130.67, 130.74, 130.80, 130.96, 132.47, 133.18, 133.80, 134.04, 134.43, 134.66, 135.82, 135.57, 136.86, 146.21, 145.97, 148.32, 149.33, 160.07, 163.11, 164.01, 167.07, 168.62 (C<sub>q</sub>); FAB-MS:  $m/z$ : 1869.9 [(M + H)<sup>+</sup>].

Dritte Fraktion (Dimer **12**): Ausbeute 310 mg (23%).

Vierte Fraktion (Tetramer **13**): Ausbeute 120 mg (9.2%).

Synthese C: 200 mg **12** (0.21 mmol) wurden in 1 L wasserfreiem Chloroform gelöst. Dazu tropften wir unter Argon synchron 24 h lang 1.00 g (1.29 mmol) **11** unter Zusatz von 0.4 mL Triethylamin und 0.26 g (1.29 mmol) **11**, gelöst in je 250 mL wasserfreiem Chloroform. Anschließend wurde zur Trockene eingengt, mit 300 mL Chloroform aufgenommen, mit 50 mL Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und eingengt. Der Rückstand wurde an Kieselgel (40–60 µm) chromatographiert (Dichlormethan:Essigester 7:1). Wir isolierten eine Fraktion (Catenan-Isomer **6**): Ausbeute 40 mg (3%); DC (SiO<sub>2</sub>):  $R_f$  = 0.73 (Dichlormethan:Aceton 10:1); Schmp. > 300 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD 95/5):  $\delta$  = 0.28, 0.61 (s, 12H, Ar-CH<sub>3</sub>), 0.70–2.25 (Signalgruppe, 76H, Ar-CH<sub>3</sub> und aliphatische CH<sub>2</sub>), 3.52 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 5.91, 5.96 (breit, 4H; arom. H), 6.40–6.50 (breit, 4H; arom. H), 6.69, 6.73 (breit, 4H; arom. H), 6.90–6.99 (breit, 4H; arom. H), 6.99–7.02 (Signalgruppe, 2H; arom. H) 7.08 (t, <sup>3</sup>J = 3 Hz, 2H; arom. H), 7.20 (breit, 1H; arom. H), 7.28 (t, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 1H; arom. H), 7.50 (breit, 1H; arom. H), 7.68 (d, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 2H; arom. H), 7.70 (d, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 1H; arom. H), 7.78 (breit, 2H; arom. H), 7.97 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 1H; arom. H) 8.14 (s, 1H; arom. H), 8.53 (s, 1H; arom. H); <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD 95/5):  $\delta$  = 17.18, 17.89, 18.39, 18.59, 18.73, 19.10 (Ar-CH<sub>3</sub>), 23.41, 26.74, 34.74, 35.05, 36.46, 36.78 (CH<sub>2</sub>), 45.23, 45.68 (C<sub>q</sub>), 56.03 (OCH<sub>3</sub>), 117.63, 123.48, 125.04, 125.71, 126.98, 127.98, 128.26, 128.73, 128.88, 130.23, 131.31, 132.28 (CH), 129.82, 131.10, 131.44, 131.63, 131.75, 132.56, 133.24, 134.39, 134.85, 135.22, 135.45, 136.36, 136.57, 146.64, 147.00, 149.17, 150.10, 161.04, 163.84, 164.40, 164.50, 164.90, 169.40 (C<sub>q</sub>); FAB-MS:  $m/z$ : 1840.41 [(M + H)<sup>+</sup>] (C<sub>121</sub>H<sub>130</sub>N<sub>8</sub>O<sub>9</sub>: 1840.41); ber.: N 6.09, gef.: N 6.14%.

Eingegangen am 30. März 1994 [Z 6814]

- [1] Übersichten: G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, 1971; D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* 1991, 445–458; G. Schill, N. Schweickert, H. Fritz, W. Vetter, *Angew. Chem.* 1983, 95, 909–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1983, 22, 889; *Chem. Ber.* 1988, 121, 961; D. M. Walba, R. M. Richards, M. Hermsmeier, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7081–7087, zit. Lit.; vgl. auch G.-J. M. Gruter, F. J. J. de Kanter, P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. K. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 12179–12180; M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* 1994, 367, 723.
- [2] Siehe beispielsweise C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Bioorg. Chem. Front.* 1991, 2, 195–248; C. O. Dietrich-Buchecker, B. Frommberger, I. Lier, J.-P. Sauvage, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1526–1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1434, zit. Lit.
- [3] D. Armspach, P. R. Ashton, C. P. Moore, N. Spencer, J. F. Stoddart, T. J. Wear, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1993, 105, 944–948; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 854; D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. S. Tolley, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1993, 105, 1358–1362 bzw. 1993, 32, 1297, zit. Lit.; vgl. auch F. Vögtle, W. M. Müller, U. Müller, M. Bauer, K. Rissanen, *ibid.* 1993, 105, 1356–1358 bzw. 1993, 32, 1295.
- [4] F. Vögtle, R. Hoss, *Angew. Chem.* 1994, 106, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 375–384; S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *ibid.* 1992, 104, 921–924 bzw. 1992, 31, 907; *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 469–475.
- [5] F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1619–1622.
- [6] C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5303–5311.
- [7] C. A. Hunter, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1653–1655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1584; C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5525–5534.
- [8] Auszugsweise vorgetragen bei GDCh-Vorträgen in Konstanz (8. Dezember 1993), Köln, Münster, Tübingen und Krefeld sowie in Stockholm und Ravello.

- [9] Der verbleibende Teil des primären Produktgemischs der Synthesen A–C setzt sich aus höheren offenkettigen und monocyclischen, chromatographisch schwer trennbaren Oligomeren zusammen, die von uns nicht isoliert wurden.
- [10] Der Beweis für die Struktur der einzelnen Isomere wurde durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR- (siehe experimenteller Teil) und insbesondere NOESY-Spektren erbracht. Eine Unterscheidung der Catenan-Isomere 3–5 mit Hilfe der Elektrospray-Massenspektrometrie wird derzeit von Prof. Dr. M. Przybylski an der Universität Konstanz versucht.
- [11] Auch bei höherer Temperatur (300 °C) ließen sich die isomeren Catenane nicht ineinander überführen oder äquilibrieren. Wie schon früher [6, 7] geschlossen, scheint eine Translation der Ringe wegen der Cyclohexylidengruppen nicht möglich.
- [12] Wir schließen nicht aus, daß das jeweilige Isophthalsäuredichlorid (**8** bzw. **10**) vor dem „Einnisten“ bereits eine Amidbindung zum entsprechenden Diamin (**9** bzw. **11**) knüpft.

## Dendritische Porphyrine: Modulation des Redoxpotentials elektroaktiver Chromophore durch periphere Multifunktionalität\*\*

Peter J. Dandliker, François Diederich\*, Maurice Gross\*, Carolyn B. Knobler, Alain Louati und Elizabeth M. Sanford

Professor Helmut Ringsdorf zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Synthese<sup>[1]</sup> von Kaskadenpolymeren ist auf reges Interesse gestoßen<sup>[2]</sup>. Effiziente nicht-lineare Aufbauprozesse führen sehr schnell zu hochmolekularen, monodispersen globulären Strukturen mit faszinierenden Eigenschaften. Eine beträchtliche Zahl von Veröffentlichungen beschäftigt sich mit der Veränderung funktioneller Gruppen auf der äußeren Oberfläche des Dendrimers<sup>[3]</sup>, dagegen fand die Idee, Moleküle mit wohl definierten funktionellen Gruppen als Initiatorkerne zu verwenden, weniger Beachtung<sup>[4]</sup>. Kürzlich wurde gezeigt<sup>[4a]</sup>, daß sich die Polarität im Inneren eines Dendrimers mit zunehmender Kaskadengeneration drastisch verändert. Durch den Aufbau eines Dendrimers um eine Porphyrineinheit kann die Polarität der Umgebung dieses Elektrophors beeinflusst werden, was sich in dessen verändertem elektrochemischem Verhalten niederschlagen sollte. Dendritische Porphyrine könnten somit als Modellverbindungen für Elektronentransferproteine wie Cytochrom c betrachtet werden. Dessen Oxidationspotential in wäßriger Lösung ist um 300–400 mV positiver als die Oxidationspotentiale ähnlicher Häm-Modelle, denen die hydrophobe Peptidhülle fehlt<sup>[5, 6]</sup>. Wir berichten hier über die Kaskaden-artige Synthese der Porphyrinverbindungen 1–3. Erste elektrochemische Untersuchungen an 1–3 deuten darauf hin, daß die Umgebung redoxaktiver Chromophore durch den Einfluß in Dendrimere

[\*] Prof. Dr. F. Diederich, P. J. Dandliker  
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/261-3524

Prof. Dr. M. Gross, Dr. A. Louati  
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide  
Université de Strasbourg  
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

Dr. C. B. Knobler, Dr. E. M. Sanford  
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California  
Los Angeles

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Forschungskommission der ETH Zürich und vom Office of Naval Research gefördert. Prof. U. Suter und Dr. M. Colussi danken wir für die Bestimmung der GPC-Daten, Dr. W. Amrein, Dr. M. M. Ross und Herrn L. Isaacs für die Aufnahme der Massenspektren und Dr. D. Philp für das Computer-Modelling von 3.