

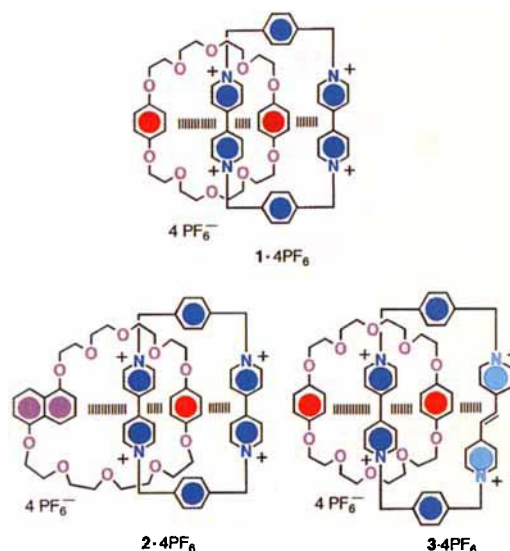
- [1] Siehe zum Beispiel: C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 113; J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131; P. L. Arnelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193, zit. Lit.
- [2] Beispielsweise: B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3045, zit. Lit.; H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, 261, 447; H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3866.
- [3] L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325, zit. Lit.
- [4] D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 5; K.-W. Kim, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4878.
- [5] Z. Atherton, D. M. L. Goodgame, D. A. Katahira, S. Menzer, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1423, zit. Lit.
- [6] $3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$: triklin, $a = 10.434(7)$, $b = 11.410(4)$, $c = 13.805(8)$ Å, $\alpha = 69.48(2)$, $\beta = 69.20(2)$, $\gamma = 77.62(2)^\circ$, $V = 1431.3(13)$ Å³, $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 3.35 \text{ mm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.407 \text{ g cm}^{-3}$. Siemens-P4/PC-Diffraktometer, ω -Scans, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode gelöst, absorptionskorrigiert und anisotrop zu $R = 0.0618$ ($R_w = 0.0686$) für 2408 unabhängige, beobachtete Reflexe [$2\theta = 3-100^\circ$, $|F_o| > 4\sigma|F_o|$] verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] Der Ring P ist um 22° gegen die Ringe Q und Q' geneigt, der Zentroid-Zentroid-Abstand beträgt 4.32 Å. Die Ringe T und S' sind um 31° gegeneinander geneigt und ihr Zentroid-Zentroid-Abstand beträgt 4.26 Å. Die Ringe R und S sind um 86° geneigt und ihr Zentroid-Zentroid-Abstand beträgt 5.13 Å.
- [8] Beispielsweise: G. A. Doyle, D. M. L. Goodgame, S. P. W. Hill, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 207; S. P. W. Hill, Doktorarbeit, London University, **1993**.
- [9] Beispielsweise: D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1825.

Kontrolle der Translationsisomerie in [2]Catenanen**

Peter R. Ashton, Lluís Pérez-García, J. Fraser Stoddart*, Andrew J. P. White und David J. Williams

Die Erkennungsprozesse, die zur Selbstorganisation^[1] von [2]Catenanen^[2] führen, werden durch die Informationen gesteuert, die in den „vorprogrammierten“ Ausgangsverbindungen gespeichert sind. Diese Informationen^[3] sind dann in den [2]Catenanen, deren Eigenschaften sich erheblich von denen der Einzelkomponenten unterscheiden, gespeichert. Untersuchungen von Phänomenen wie der Translationsisomerie, bei der es sich um ein charakteristisches Strukturmerkmal^[4] dieser interessanten Moleküle handelt, bieten eine direkte Möglichkeit, Einblicke sowohl in die während der Bildung ablaufenden Erkennungsprozesse als auch in den vorliegenden Molekülzustand zu gewinnen. Weiterhin ist die Kontrolle der Translationsisomerie in Catenanen von Bedeutung, um deren chemische Eigenschaften erklären und mögliche Anwendungen^[5] planen zu können. Einige, erst kürzlich veröffentlichte Beispiele^[6,7] demonstrieren die Fortschritte bei der Konstruk-

tion von kontrollierbaren Catenanen und Rotaxanen. Nachdem wir das [2]Catenan 1-4PF₆ durch Selbstorganisation^[2] hergestellt hatten, synthetisierten wir auch das [2]Catenan 2-4PF₆^[8], in der Hoffnung, daß die unterschiedlichen π -Donoreigenschaften der 1,5-Dioxynaphthalin-Gruppe und des Hydrochinonrings die Gleichgewichtsverteilung der sich schnell ineinander umwandelnden Translationsisomere beeinflussen. Tatsächlich fand man, daß die Einstellung des Gleichgewichts in hohem Maße von der Dielektrizitätskonstante des Mediums, in dem das [2]Catenan gelöst wurde, abhängt.

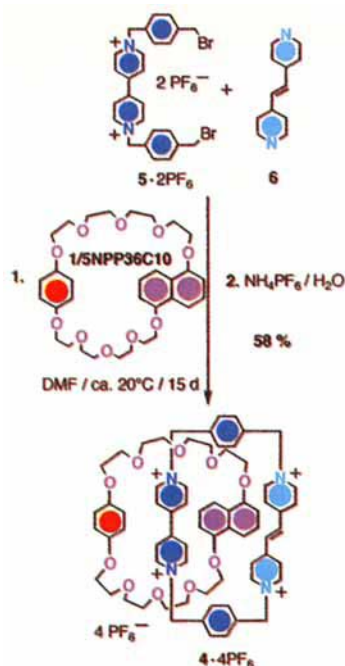


Eine andere Möglichkeit, Kontrolle über die Translationsisomerie auszuüben, besteht darin, das π -Elektronensystem der Viologengruppen dieser ineinandergreifenden Molekülstrukturen zu erweitern. Entsprechend haben wir kürzlich über Synthese, Charakterisierung und elektrochemische Eigenschaften des [2]Catenans 3-4PF₆ berichtet^[9], in dem ein tetrakationisches Cyclophan, das eine Bipyridinium- und eine Bis(pyridinium)-ethylen-Gruppe enthält, und der makrocyclische Polyether Bis-*p*-phenylen-[34]Krone-10 (BPP34C10) miteinander verknüpft sind. Im Falle von 3-4PF₆ dominiert bei niedrigen Temperaturen in CD₃COCD₃-Lösung das Translationsisomer, in dem BPP34C10 die Bipyridinium- und nicht die Bis(pyridinium)-ethylen-Gruppe umschließt. Diese Selektivität resultiert daher, daß die vinyloge Viologengruppe ein schwächerer π -Elektronenakzeptor ist als die Viologengruppe selbst.

Durch Kombination beider Strategien, d. h. durch Änderung der unterschiedlichen Bindegenseigenschaften *beider* Gruppen – also sowohl der π -Elektronendonor- als auch der π -Elektronenakzeptorgruppen in diesen Catenanstrukturen –, sollten wir die Translationsisomerie noch besser kontrollieren können. Deshalb haben wir ein [2]Catenan durch Selbstorganisation synthetisiert, in dem *alle vier* Bausteine – die beiden π -Donor- und die beiden π -Akzeptorgruppen – unterschiedlich sind. Hier beschreiben wir die Synthese des [2]Catenans 4-4PF₆, das 1/5NPP36C10 – einen makrocyclischen Polyether mit einem Hydrochinonring und einer 1,5-Dioxynaphthalin-Gruppe – als π -elektronenreichen Makrocyclus und ein tetrakationisches Cyclophan mit einer Bipyridinium- und einer Bis(pyridinium)-ethylen-Gruppe als π -elektronenarme Komponente enthält, sowie dessen Charakterisierung durch Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrometrie (FAB-MS), eine Röntgenstrukturanalyse und dynamische ¹H-NMR-Spektroskopie.

[*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. L. Pérez-García, P. R. Ashton
School of Chemistry, The University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Dr. D. J. Williams, Dr. A. J. P. White
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
South Kensington, GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) gefördert. Wir danken dem Ministerio de Educación y Ciencia (Spanien) für ein Fleming-Postdoktoranden-Stipendium für L.P.-G.



Schema 1. Templatgesteuerte Synthese des [2]Catenans 4-4PF₆.

PF₆⁻-Gegenionen aus 4-4PF₆ ist. Die Peaks bei $m/z = 836$ und 690 resultieren aus der Abspaltung von einem bzw. zwei Gegenionen aus der tetrakationischen Cyclophankomponente des [2]Catenans, nachdem, was typisch für [2]Catenane^[12] ist, einer seiner beiden Ringe abgespalten wurde – in diesem Fall der neutrale Kronenether.

Eine Röntgenstrukturanalyse von 4-4PF₆^[13, 14] – die Kristalle konnten durch Dampfdiffusion von Diisopropylether in eine Acetonitrillösung der Verbindung erhalten werden – ergab als Hauptmerkmal, daß es als nur ein Isomer vorliegt (Abb. 1).

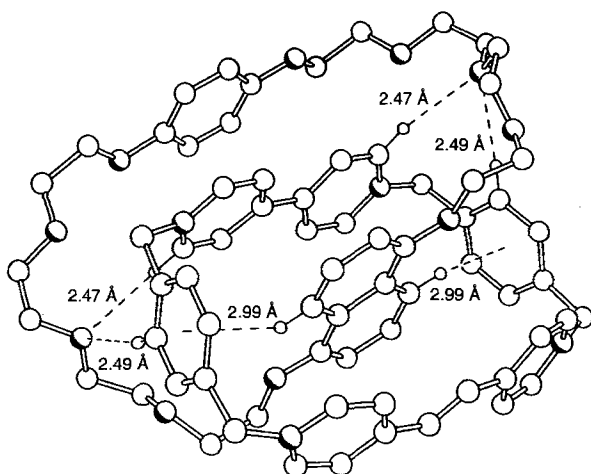


Abb. 1. Struktur des [2]Catenans 4-4PF₆ im Kristall. Eingezeichnet sind die stabilisierenden C-H...π- und C-H...O-Wechselwirkungen.

Der makrocyclische Polyether ist derart durch das Zentrum des erweiterten tetrakationischen Cyclophans gefädelt, daß die 1,5-Dioxynaphthalin-Gruppe im Hohlraum des tetrakationischen Cyclophans sandwichartig zwischen den π-elektronenarmen Bipyridinium- und Bis(pyridinium)ethylengruppen^[15] zu liegen kommt; sein Hydrochinonring ist außerhalb des Hohlraums

längs der Bipyridiniumgruppe angeordnet. Das Molekül hat kristallographische C₂-Symmetrie mit einer Achse, die durch die Zentren der Ethyldoppelbindung, des 1,5-Dioxynaphthalins, der Bipyridiniumeinheit und des Hydrochinonrings geht (Abb. 2). Zusätzlich wird es a) durch T-artige Kanten-auf-Fläche-Wechselwirkungen zwischen der 1,5-Dioxynaphthalin-Gruppe und den *p*-Xylylspacern des tetrakationischen Cyclophans^[16] und b) durch schwache C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem zentralen Sauerstoffatom in jeder Polyetherkette und einem *p*-Xylylwasserstoffatom sowie einem der α-CH-Wasserstoffatome der Bipyridiniumgruppe an den „Enden“ des tetrakationischen Cyclophans stabilisiert (Abb. 1)^[16]. Der Einbau einer Bis(pyridinium)ethylen- anstelle einer Bipyridiniumgruppe im tetrakationischen Cyclophan vergrößert dessen Maße und verändert seine Erkennungseigenschaften. Die Länge wird von 10.3 auf 11.2 Å und die Breite von 6.8 auf 7.2 Å^[17] erhöht. Das Zentrum der 1,5-Dioxynaphthalin-Gruppe befindet sich näher an der Bipyridiniumgruppe (3.50 Å) als an der Doppelbindung (3.72 Å) der Bis(pyridinium)ethylengruppe. Ebenso wie 1-4PF₆ bildet das [2]Catenan 4-4PF₆ im Kristall ausgedehnte polare Stapel. Die Doppelbindung der Bis(pyridinium)ethylengruppe hat einen bedeutend geringeren Abstand (3.42 Å) zum Hydrochinonring des benachbarten [2]Catenans als zur 1,5-Dioxynaphthalin-Gruppe desselben [2]Catenanmoleküls (3.72 Å); diese Distanz ist sogar kleiner als der intramolekulare Abstand zwischen der 1,5-Dioxynaphthalin- und der Bipyridiniumgruppe (3.50 Å).

4-4PF₆ besteht aus vier verschiedenen π-Systemen, weshalb ein Gleichgewicht zwischen vier Translationsisomeren möglich ist (Schema 2). Wie das [2]Catenan 1-4PF₆^[2] zeigt auch 4-4PF₆ ein temperaturabhängiges Verhalten in seinen ¹H-NMR-Spektren^[18]. Jedoch ist das System durch die unterschiedliche Natur der Erkennungsprozesse zwischen seinen Komponenten mit einem hohen Maß an struktureller Selektivität behaftet. Ein Prozeß (X/X') ist die Gleichgewichtseinstellung des π-elektronenreichen Hydrochinonrings und der 1,5-Dioxynaphthalin-Gruppe, bei der diese beiden Gruppen ihre Positionen (entweder Innen- oder Außenseite des Hohlraums des tetrakationischen Cyclophans) tauschen. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von 4-4PF₆ in CD₃COCD₃ und CD₃CN ergaben, daß die Rotation von 1/5NPP36C10 durch das tetrakationische Cyclophan schon bei Raumtemperatur langsam ist (bezüglich der ¹H-NMR-Zeitskala), d. h. der Prozess X/X' ist „eingefroren“, und die aromatischen π-Elektronendonoren (Hydrochinon und 1,5-Dioxynaphthalin) tauschen ihre Positionen nicht mehr aus. Das Gleichgewicht (Schema 2) liegt überwiegend auf der Seite der Translationsisomere I und II, bei denen sich der 1,5-Dioxynaphthalinring im Inneren des tetrakationischen Cyclophans befindet. Dieser Schluß kann aus der Tatsache gezogen werden, daß das ¹H-NMR-Spektrum in CD₃COCD₃ bei Raumtemperatur drei gut aufgelöste Signale bei δ = 3.77, 5.71 und 6.37 zeigt, die den Protonen H-4/8, H-3/7 bzw. H-2/6 der 1,5-Dioxynaph-

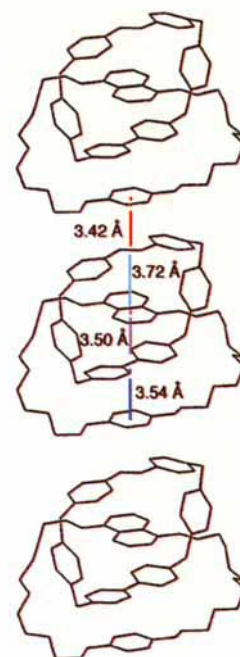
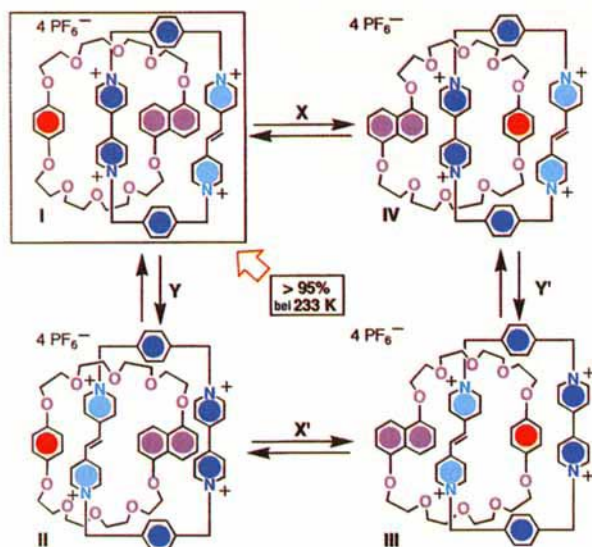


Abb. 2. Ausschnitt der im Kristall des [2]Catenans 4-4PF₆ vorliegenden polaren Stapel.



Schema 2. Gleichgewicht zwischen den Translationsisomeren I–IV des [2]Catenans 4-4PF₆ in Lösung.

thalingruppe zugeordnet werden, und ein Singulettsignal bei $\delta = 6.08$, das von den Protonen des Hydrochinonrings stammt. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale ändern sich bis -40°C nicht, d. h. es findet kein Austausch der beiden Arenringe auf der ^1H -NMR-Zeitskala statt. Bei $+40^\circ\text{C}$ sind die vier Arensignale leicht verbreitert, was auf den Beginn des X/X'-Prozesses hinweist. Ebenfalls bei dieser Temperatur gelang durch Sättigungstransferexperimente die Identifizierung einiger breiter Signale geringer Intensität. Dabei handelt es sich um die gemittelten Signale der Protonen der sich schnell ineinander umwandelnden Translationsisomere III und IV, bei denen sich der Hydrochinonring im Inneren des tetrakationischen Cyclophans befindet. Einstrahlung in die schwachen Signale bei $\delta = 7.13$ und 7.36 , die den Protonen H-3/7 bzw. H-4/8 der 1,5-Dioxynaphthalingruppe an der Außenseite des tetrakationischen Cyclophans zugeordnet werden, ergab, daß diese mit einem Triplet bei $\delta = 5.73$ und einem Dublett bei $\delta = 3.68$ austauschen, die von den gleichen Protonen der im Inneren des tetrakationischen Cyclophans befindlichen 1,5-Dioxynaphthalingruppe der sich schnell ineinander umwandelnden Translationsisomere I und II stammen. Die Integration dieser Signale bei Raumtemperatur – bei der der X/X'-Prozeß eingefroren ist – ergibt ein I/II:III/IV-Gleichgewichtsverhältnis von 88:12. Bei dem zweiten dynamischen Prozeß (Y/Y' in Schema 2) handelt es sich um eine Pirouettenbewegung von 1/5NPP36C10 um das tetrakationische Cyclophan. Bei Raumtemperatur ist dieser Prozeß auf der ^1H -NMR-Zeitskala schnell. Unterhalb -40°C ist er jedoch eingefroren, und das Hauptisomer ist das Translationsisomer I, in dem der stärkere π -Elektronenakzeptor, die Bipyridiniumgruppe, die Innenposition des tetrakationischen Cyclophans besetzt. Dies wird durch das relativ einfache ^1H -NMR-Spektrum belegt, in dem nur vier Hauptsignale für die α -Protonen der Bipyridiniumgruppen zu erkennen sind – je zwei Dubletts von der Bipyridinium- und der Bis(pyridinium)ethylengruppe. Dieses auf den Y/Y'-Prozeß zurückgehende temperaturabhängige Verhalten äußert sich außerdem in Veränderungen der mit den Protonen der tetrakationischen Cyclophan-Komponente assoziierten Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Daher erscheint das Signal der olefinischen Protonen der Bis(pyridinium)ethylengruppe im Translationsisomer I bei -40°C bei $\delta = 6.60$ und ist damit im Vergleich zum bei Raum-

temperatur aufgenommenen Spektrum um nur $\Delta\delta = 0.10$ tieffeldverschoben. Diese Beobachtung bestätigt, daß dieses Signal dem Translationsisomer I, in dem die Bis(pyridinium)ethylengruppe außerhalb des Hohlraums des Polyethers liegt, zuzuordnen ist. Wiederum konnte ein Sättigungstransferexperiment bei -20°C eine Beziehung zwischen einem sehr intensiven Signal bei $\delta = 6.56$ (I) und einem weniger intensiven bei $\delta = 6.15$ (II) beweisen. Diese Signale sind mit einem Seitenwechsel der olefinischen Protonen der Bis(pyridinium)ethylengruppe verbunden, die sich einmal an der Außenseite und einmal im Inneren des makrocyclischen Polyethers befinden, was das Vorliegen beider Translationsisomere I und II (Schema 2) beweist. Die Integration dieser Signale bei -40°C ergibt ein Verhältnis von 95:5 für die Isomere I und II. Die beiden anderen Isomere, III und IV, werden bei dieser Temperatur nicht gefunden. Bei tiefen Temperaturen liegt von den vier möglichen Translationsisomeren des Catenans 4-4PF₆ in Lösung in der Hauptsache also nur eines vor, und genau dieses Isomer wurde auch im Kristall gefunden.

Das [2]Catenan 4-4PF₆ zeigt, wie sich die zwischen den Komponenten von verknüpften Molekülsystemen ablaufenden Erkennungsprozesse in den Eigenschaften der Übermoleküle ausdrücken – in diesem Fall in der Kontrolle der Translationsisomerie. Dieser Befund macht den Fortschritt deutlich, der auf dem Gebiet der Konstruktion kontrollierbarer [2]Catenane erzielt wurde.

Experimentelles

4-4PF₆: Eine Lösung von **5** (53 mg, 0.06 mmol) in 5 mL wasserfreiem DMF wurde zu einer Lösung von 1/5NPP36C10 (77 mg, 0.13 mmol) in 4 mL wasserfreiem DMF gegeben. Es bildete sich sofort eine tiefrote Lösung, zu der eine Lösung von **6** (13 mg, 0.07 mmol) in 1 mL wasserfreiem DMF gegeben wurde. Nachdem die Mischung 15 Tage bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde die Suspension in 50 mL Et₂O aufgenommen, der rote Feststoff abfiltriert, mit 10 mL Et₂O und 10 mL CH₂Cl₂ gewaschen und getrocknet. Nach Lösen in 15 mL H₂O und 5 mL Me₂CO wurde eine gesättigte wäßrige Lösung von NH₄PF₆ zugegeben. Innerhalb von ca. 15 h fielen purpurfarbene Kristalle aus, die abfiltriert und zweimal mit je 3 mL H₂O gewaschen wurden. Nach Trocknen wurde 4-4PF₆ als purpurfarbener Feststoff in 58% Ausbeute (65 mg, Schmp. $> 300^\circ\text{C}$) erhalten; (Positiv-Ionen-FAB-MS): m/z : 1567 [$M - \text{PF}_6$]⁺, 1422 [$M - 2\text{PF}_6$]⁺, 1277 [$M - 3\text{PF}_6$]⁺; ^1H -NMR (CD₃CN): δ = 3.20–4.30 (m, 32H), 3.37 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 5.57 (dd, J = 7.5, 8.0 Hz, 2H), 5.61 (d, J = 13.5 Hz, 2H), 5.68 (s, 4H), 5.80 (d, J = 13.5 Hz, 2H), 6.09 (s, 4H), 6.10 (s, 2H), 6.26 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.06 (d, 4H), 7.27 (br s, 4H), 7.88 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.98 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 8.73 (br s, 8H).

Eingegangen am 20. August 1994 [Z 7253]

Stichworte: Catenane · Kronenether · Selbstorganisation · Templatesynthese · Translationsisomerie

- [1] a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153; b) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445; c) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
- [2] a) P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1396; b) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193, zit. Lit.
- [3] J.-M. Lehn, *Science* **1993**, 260, 1762.
- [4] G. Schill, K. Rissler, W. Vetter, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 187.
- [5] a) J. F. Stoddart, *Chem. Aust.* **1992**, 59, 576; b) R. A. Bissell, J. F. Stoddart in *Computations for the Nano-Scale* (Hrsg.: P. E. Blöchl, A. J. Fisher, C. Joachim), Kluwer, Dordrecht, **1993**, S. 141; c) J. A. Preece, J. F. Stoddart in *The Ultimate Limits of Fabrication and Measurement* (Hrsg.: M. Welland), Kluwer, Dordrecht, **1994**, im Druck.
- [6] a) P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 914; b) P. R. Ashton, R. A. Bissell, R. Görski, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *ibid.* **1992**, 919; c) P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *ibid.* **1992**, 923; d) E. Córdova, R. A. Bissell,

- N. Spencer, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6550; e) R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133.
- [7] a) F. Vögtle, W. M. Müller, M. Bauer, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1295; b) M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 829; c) M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4810; d) A. C. Benniston, A. Harriman, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1459; e) A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1473.
- [8] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Blower, M. Ciano, M. T. Gandolfi, L. Prodi, C. H. McLean, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 689.
- [9] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, D. J.-F. Marquis, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 177.
- [10] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795; b) J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 131; c) J. F. Stoddart, *An. Quim.* **1993**, *89*, 51; d) R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 375; e) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469; f) H. L. Anderson, A. Bashall, K. Henrick, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 429.
- [11] FAB-MS wurde an einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer mit einem DS90-Datensystem durchgeführt. Zur Erzeugung des Atomstrahls diente eine angepaßte Sattelfeldquelle (Ion Tech Ltd.) bei 7 keV und ein Röhrenstrom von 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.
- [12] M. Vetter, G. Schill, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 3079.
- [13] Kristallstrukturanalyse von 4-4PF₆·4MeCN: monoklin, $a = 35.075(10)$, $b = 14.171(3)$, $c = 20.020(6)$ Å, $\beta = 119.43(2)^\circ$; $V = 8669$ Å³, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, $\rho = 1.44$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_K\alpha) = 18$ cm⁻¹, 4063 unabhängige Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$, $2\theta < 116^\circ$ verfeinert zu $R = 0.116$, $R_w = 0.129$.
- [14] Siemens-P4/RA-Diffraktometer, ω -Scans, $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst; die Nicht-Wasserstoffatome auf Hauptbesetzungslagen wurden anisotrop, die Atome auf Nebenbesetzungslagen wurden isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] Die OC₁₀H₆O-Achse der 1,5-Dioxynaphthalin-Gruppe ist um 34° zur äquatorialen Ebene des tetrakationischen Cyclophans, die definitionsgemäß durch seine vier Methylenkohlenstoffatome aufgespannt wird, geneigt.
- [16] Die Abstände zwischen H-4 und H-8 an den Naphthalinringen und den Zentren ihrer unmittelbar benachbarten p -Xylylringe betragen 2.99 Å und die C-H...Zentrum-Winkel 143° . Im Fall der C-H...O-Wechselwirkungen zwischen einem Wasserstoffatom des p -Xylylringes und den zentralen Sauerstoffatomen der Polyetherketten, liegen die H...O-Abstände bei 2.49 Å und die C-H...O-Winkel bei 167° . Für die C-H...O-Wechselwirkungen zwischen den α -CH-Wasserstoffatomen der Bipyridiniumgruppe und den gleichen Sauerstoffatomen findet man H...O-Abstände von 2.47 Å und CH...O-Winkel von 169° .
- [17] Die Länge ist definiert als der Abstand zwischen den Zentren der beiden p -Xylylringe und die Breite als der Abstand zwischen den Zentren der Bindung(en), die die Pyridiniumringe verknüpfen.
- [18] Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AMX400-Spektrometer bei 400.13 MHz aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen sind auf Me₄Si bezogen (mit Hilfe der CHD₂COCHD₂- oder CHD₂CN-Signale).

Sphärische Cyclophosphazen-Dendrimere bis zur fünften Generation**

François Sournies, François Crasnier, Marcel Graffeuil, Jean-Paul Faucher, Roger Lahana, Marie-Christine Labarre und Jean-François Labarre*

Dendrimere, d. h. hochverzweigte, funktionalisierte Moleküle, die in iterativen Reaktionssequenzen zugänglich sind, eröffnen den Zugang zu Generationen neuartiger Materialien. In der Organischen, der Supramolekularen und/oder der Polymerchemie wird ihnen große Aufmerksamkeit zuteil^[1]. Bisher enthalten nur wenige dieser Makromoleküle Hauptgruppenelemente wie Silicium^[2], Germanium^[3] oder Phosphor^[4]. Bevor kürzlich Majoral et al.^[5] und unsere Gruppe^[6, 7] nahezu gleichzeitig über zwei Arten neutraler Phosphor-Dendrimere berichteten, waren nur Phosphor-Dendrimere mit geladenen Kaskadenstrukturen bekannt^[4]. Die Dendrimere von Majoral haben eine an Blumenkohl erinnernde Struktur mit SPCL₃ als Kern, 46 pentavalenten Phosphoratomen und 48 terminalen Funktionalitäten [Aldehydgruppen oder P-Cl-Bindungen (Molekulargewicht 11268 bzw. 15381)]. Die Synthese weiterer Generationen mit bis zu 384 funktionellen Gruppen (Molekulargewicht 94146) wird in Majorals Gruppe gegenwärtig bearbeitet^[8].

Unsere Dendrimere sind sphärische Gebilde, die aus geschickt synthetisierten D_{3h} -Cyclophosphazen-Kernen konstruiert werden konnten. So erhielten wir^[6, 7] reine Cyclophosphazen-Hexapodane (wegen der sechs Tentakeln in Anlehnung an engl. Octopus für Tintenfisch als Sexapus bezeichnet) durch die regiospezifische Peraminolyse von Hexachlorcyclotriphosphazen N₃P₃Cl₆ mit langkettigen Diaminen H₂N(CH₂)_nNH₂ ($n \geq 6$) auf ALPOT (50:11), d. h. auf einem mit einer bestimmten Menge Kaliumhydroxid imprägnierten Aluminiumoxid^[9]. Sexapus-Einheiten eignen sich als dreidimensionale, polyfunktionelle Kerne zur Erzeugung sphärischer Cyclophosphazen-Dendrimere. (In ihrer Gestalt ähneln sie getrockneten Löwenzahnblüten und nicht wie die Dendrimere vom Tomalia-Typ^[1] Blumenkohlrischen.) Ein Versuch zur Erzeugung sphäroider Dendrimere im Bereich der Kohlenstoffchemie wurde kürzlich von Fréchet „through the linkage of two cauliflower by their stumps“ unternommen^[10]. Solche Dendrimere sind jedoch Sphäroide und nicht im strengen Sinne sphärische Objekte.

Aus Schema 1 ist ersichtlich, daß die Amino-Endgruppen der Tentakel in **1a** weiteren nucleophilen Angriffen zugänglich sind. Unser Dendrimer-Design basiert entsprechend auf einem Zwei-Stufen-Prozeß. Im ersten Schritt werden N₃P₃Cl₅-Bodenplatten (pentafunktionelle Fächer) auf das Ende eines jeden Tentakels aufgepfropft (man erhält die Verbindungen **1b** oder Generation 1) und im zweiten die Chloratome der N₃P₃Cl₅-Bodenplatten durch einen neuen Satz langkettiger Diamine H₂N(CH₂)_nNH₂ ($n \geq 6$) ersetzt (man erhält die Verbindun-

[*] Prof. Dr. J.-F. Labarre, Dr. F. Sournies, Dr. F. Crasnier, Dr. M. Graffeuil, Dr. J.-P. Faucher, Dr. M.-C. Labarre
Institut de Chimie Moléculaire Paul Sabatier, Laboratoire Structure & Vie
Université Paul Sabatier
118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 61 251733
Dr. R. Lahana
Oxford Molecular SA, X-Pole, Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)

[**] On the Scent of Dandelion Dendrimers, 3. Mitteilung. Die Autoren danken der Université Paul Sabatier (ACRU 1993–1994) und dem französischen Bildungsministerium (66.71.50) für die Unterstützung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt Dr. Suzanne Richelme für die Aufnahme der DCI/NH₃- und FAB-Massenspektren sowie Dr. Alain Dall'Ava für die der ³¹P-NMR-Spektren. – 2. Mitteilung: [7].