

Optische Aktivität chiraler dendritischer Oberflächen**

Johan F. G. A. Jansen, H. W. I. Peerlings,
Ellen M. M. de Brabander-Van den Berg und
E. W. Meijer*

Makroskopische, nanoskopische und mesoskopische Chiralität sind neue Schlüsselwörter, wenn es um die Untersuchung chiraler Cluster, molekularer Verbände, homogener und heterogener Katalysatoren sowie vieler Polymere geht^[1]. Vor allem die Komplexität der untersuchten Materialien und deren fehlende Fernordnungen erschweren jedoch Untersuchungen der optischen Aktivität dieser Systeme. Daher wird makroskopische Chiralität hauptsächlich an Einkristallen und synthetischen Doppelschichten studiert^[2]. Um zu einem besseren Verständnis der chiroptischen Eigenschaften nicht geordneter Strukturen zu gelangen, sind definierte Materialien nötig. Vielversprechende Kandidaten für die Herstellung solcher definierter, chiraler Materialien mit nanoskopischen Dimensionen sind Dendrimere^[3]. Soweit uns bekannt, sind bisher lediglich chirale Dendrimere niedriger Generationen synthetisiert worden; die chiroptischen Eigenschaften dieser enantiomerenreinen Dendrimere wiesen keine Besonderheiten auf^[4–9].

Ein Dendrimer mit Amin-Endgruppen wurde von Newkome et al. mit enantiomerenreinem Tryptophan modifiziert^[4], Seebach et al. synthetisierten einige Dendrimere mit chiralem Kern^[5] und Chow et al. Dendrimere mit chiralem Spacer^[6]. Hudson und Damha gelang die Synthese eines chiralen Dendrimers auf der Basis von Nucleinsäuren^[7], Mitchell auf der Basis von Glutaminsäure^[8], während Denkewalter einige Dendrimerstrukturen auf der Basis von Aminosäuren vorstellte^[9].

Größere chirale Dendrimere mit einer dichten Packung der funktionellen Gruppen in der Dendrimerhülle wurden bislang nicht untersucht. Kürzlich gelang uns mit Poly(propylenimin)-Dendrimeren (DAB-dendr-(NH₂)₆₄), die mit Aminosäure-Derivaten terminiert sind, die Synthese chiraler Strukturen mit Dimensionen im Nanometerbereich^[10]. Wird die „Schale“ dieser Dendrimeren mit *tert*-Butoxycarbonyl(BOC)-geschütztem Phenylalanin funktionalisiert (DAB-dendr-(NH-*t*-BOC-L-Phe)₆₄, Abb. 1), so erhält man Verbindungen, die als dendritische „Kästen“ die-

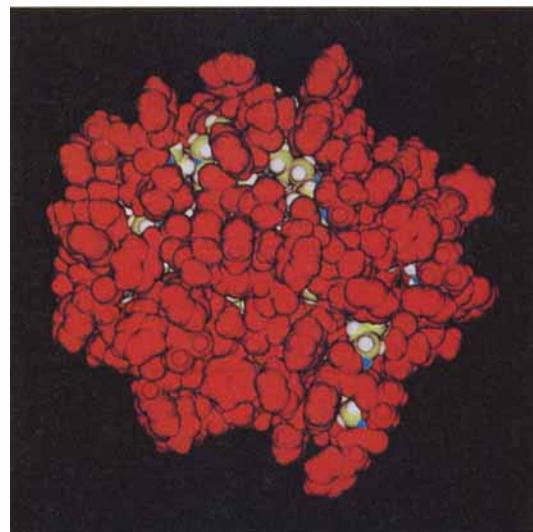
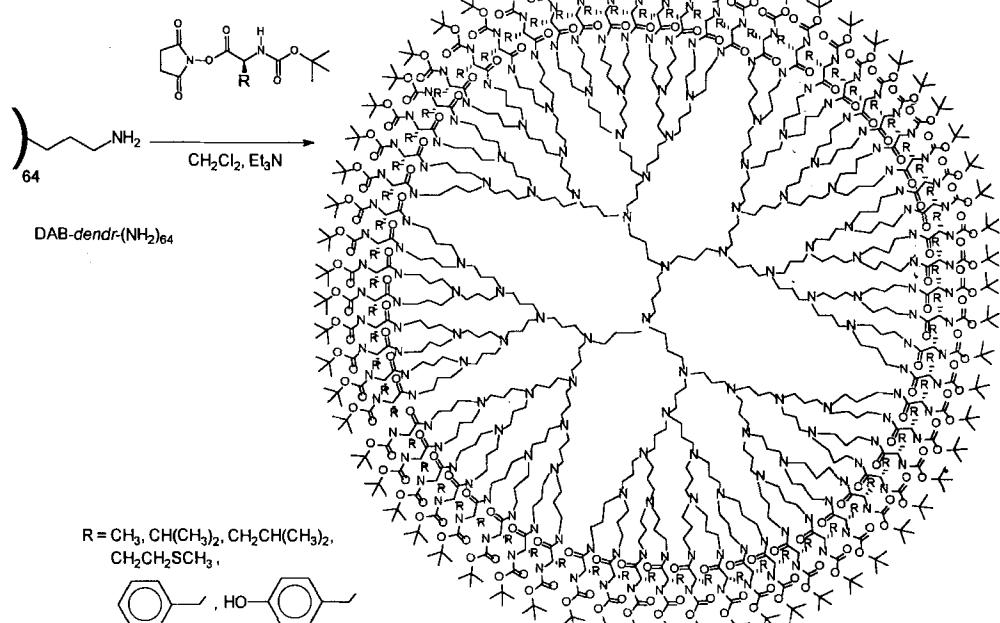


Abb. 1. Kalottenmodell von DAB-dendr-(NH-*t*-BOC-L-Phe)₆₄; die *t*-BOC-L-Phe-Endgruppen sind rot, die Kernatome grün, weiß und blau wiedergegeben.



Schema 1. Synthese des dendritischen „Kastens“ DAB-dendr-(NH-*t*-BOC-L-Phe)₆₄ und weiterer Aminosäurederivate.

nen können^[11]. Die dichte Packung der Schale und die internen Hohlräume ermöglichen den Einschluß einer Reihe von Gastmolekülen in diesen dendritischen Kästen. In diesen Dendrimer-Wirten sind die Gäste physikalisch gebunden. In Schema 1 ist die Synthese dieses und weiterer Aminosäure-modifizierter Dendrimere zusammengefaßt. Wir berichten nun über das bemerkenswerte chiroptische Verhalten dieser dendritischen Kästen und diskutieren die Struktur der stark gekrümmten, chiralen dendritischen Oberflächen.

Den Anstoß für die vorliegende Arbeit gab die Beobachtung, daß die spezifische optische Rotation von DAB-dendr-(NH-*t*-BOC-L-Phe)_x beim Übergang von Dendrimeren der ersten Generation ($[\alpha]_D \sim -11$; $c = 1$, CHCl_3) mit vier Endgruppen zu Den-

[*] Prof. Dr. E. W. Meijer, Dr. J. F. G. A. Jansen, Ir. H. W. I. Peerlings
Laboratory of Organic Chemistry
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Telefax: Int. + 40/451036

Dr. E. M. M. de Brabander-Van den Berg
DSM Research
P.O. Box 18, NL-6160 MD Geleen (Niederlande)

[**] Wir danken Prof. M. M. Green, Prof. M. Lahav und Prof. R. J. M. Nolte sowie Dr. E. E. Havinga und Dr. M. H. P. van Genderen für wertvolle Diskussionen.

drimeren der fünften Generation ($[\alpha]_D = -0.1$; $c = 1$, CHCl_3) mit 64 Endgruppen auf nahezu Null zurückgeht. Eine eingehendere Untersuchung mit einer ganzen Reihe von Aminosäure-Derivaten ergab, daß dieser Rückgang der spezifischen optischen Rotation mit zunehmender Generationenzahl ein Phänomen ist, das bei allen untersuchten Aminosäuren auftritt (Tabelle 1). Die

Tabelle 1. Ausgewählte spezifische Drehungen modifizierter Poly(propylenimin)-Dendrimere.

Zahl der Endgruppen (Generation)	4 (1)	8 (2)	16 (3)	32 (4)	64 (5)
BOC-Aminosäure $c = 1$ (Lösungsmittel)	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$
L-Alanin (L-Ala) (CHCl_3)	-24	-25	-26	-33	-14
L-Valin (L-Val) (CHCl_3)	-39	-31	-27	-28	-22
L-Leucin (L-Leu) (CHCl_3)	-28	-23	-21	-13	-10
L-Methionin (L-Met) (CHCl_3)	-16	-12	-11	-10	-2
L-(S)-Benzylcystein (CHCl_3)	+56	+42	+26	+13	+5
ϵ -(Z)-L-Lysin (CHCl_3)	-28	-8	-3	-1	0.0 [a]
L-Phenylalanin (L-Phe) (CHCl_3)	-11	-7	-2	-1	-0.1 [a]
D-Phenylalanin (D-Phe) (CHCl_3)	+10 [b]	+7	+2	+1	+0.1 [a]
L-Tyrosin (L-Tyr) (DMSO)	+19 [c]	+9	+1	-0.2	-0.1 [a]

[a] Fehler ca. ± 0.2 . [b] In DMSO $[\alpha] = -13$. [c] In CHCl_3 , $[\alpha] = +15$.

überraschendsten Resultate wurden mit DAB-*dendr*-(NH-*t*-BOC- ϵ -Z-L-Lys)_x erhalten, für das $[\alpha]_D$ von -28 ($c = 1$, CHCl_3) für das Dendrimer der ersten Generation ($x = 4$) auf 0 ($c = 1$, CHCl_3) für das Dendrimer der fünften Generation ($x = 64$) zurückgeht. Drastische Unterschiede wurden auch für die L-(S)-Benzylcystein- und L-Tyrosin-Derivate beobachtet. Bei kleineren Aminosäuren (Ala, Val und Leu) ist die Abnahme der optischen Rotation weniger deutlich. Da die Zahl chiraler Endgruppen je Gewichtseinheit von der Generationenzahl nahezu unabhängig ist (mit jeder weiteren Generation verdoppeln sich sowohl die Zahl der Endgruppen als auch die Molmasse), ist die Abnahme von $[\alpha]_D$ mit zunehmender Generationenzahl nicht auf die Reduzierung der chiralen Chromophore zurückzuführen^[12]. Darüber hinaus ist die Abnahme der optischen Aktivität weder auf Konzentrations- noch Temperatureffekte zurückzuführen: Für $c = 0.1, 1$ und 4 in Chloroform bei 20° und 55°C ergeben sich für die Reihe der L-Phe-Dendrimere nahezu identische Drehwerte. Dagegen zeigen die spezifischen Drehungen der Dendrimere der niedrigeren Generationen eine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit. Diese Abhängigkeit wurde an der Modellverbindung *N*-t-BOC-L-Phe-propylamid im Detail untersucht. Die spezifische optische Drehung hing von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ab und variierte für die Modellverbindung von $[\alpha]_D = 7.3$ ($c = 1$, Toluol) bis $[\alpha]_D = -6.4$ ($c = 1$, Acetonitril). Die zugehörige dimere Modellverbindung aus Diaminobutan und zwei L-Phe-Resten zeichnete sich durch ein bemerkenswertes Verhalten aus. Das Dimer ist nur geringfügig löslich, was auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen hindeutet, und hat ein großes optisches Drehvermögen ($[\alpha]_D = 22$, $c = 1$, CHCl_3 ; siehe Abb. 4). Das besondere Verhalten symmetrischer Dipeptide ist Gegenstand vieler neu-

erer Arbeiten^[13]. Schließlich haben wir nachgewiesen, daß die geschützten Aminosäuren bei unserer Kupplungsmethode nicht racemisieren. Dazu wurden die Aminosäuren nach säurekatalysierter Hydrolyse der modifizierten Dendrimere mit Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) an chiralen stationären Phasen analysiert; der Enantiomerenüberschuß wurde zu >96% bestimmt.

Um die merkwürdigen chiroptischen Effekte besser zu verstehen, wurden Circulardichroismus (CD) und Optische Rotationsdispersion (ORD) der Verbindungen zusammen mit ihrer UV/Vis-Absorption untersucht. Die eingeschränkte Löslichkeit der dendritischen Kästen verhinderte die Ausnutzung des gesamten Spektralbereichs. Die meisten der in den CD-Spektren der Dendrimere der niedrigen Generationen beobachteten Cotton-Effekte nehmen mit zunehmender Generationenzahl ab. Abbildung 2 zeigt dies für die L- und D-Phe-Reihe. Sowohl der

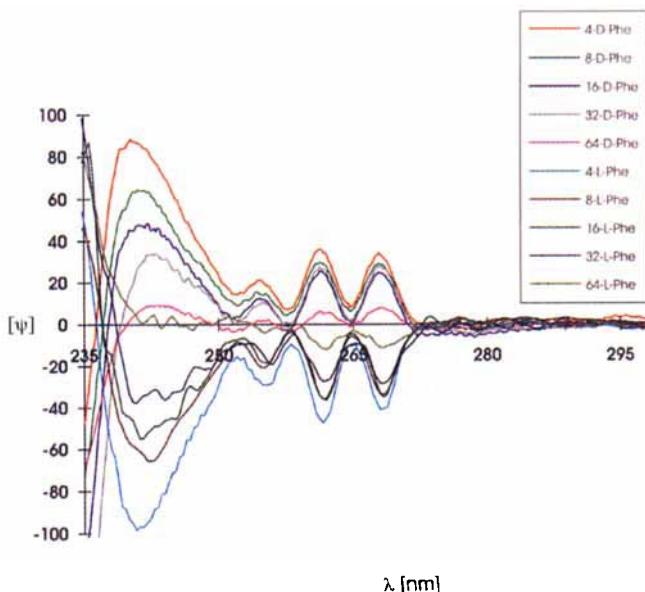


Abb. 2. Abhängigkeit der spezifischen Elliptizität ψ [Grad $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$] von der Wellenlänge für die D- und L-Phe-modifizierten Dendrimere in CHCl_3 .

Cotton-Effekt des Carbamat-Chromophors bei $\lambda_{\text{max}} = 240$ als auch die Cotton-Effekte des Phenyl-Chromophors bei $\lambda = 250-270$ nm sind stark von der Generationenzahl abhängig, während für den Amid-Chromophor eine geringfügige optische Restaktivität bleibt^[14]. Die Abnahme der Cotton-Effekte wird von einigen kleineren Veränderungen in den UV-VIS-Spektren begleitet, die für Konformationsänderungen sprechen. Ähnliche chiroptische Effekte wurden auch für Dendrimere beobachtet, die mit anderen Aminosäuren modifiziert sind. Wegen der geringen Löslichkeit der L-Tyr-Serie wurden die ORD-Spektren in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgenommen. Abbildung 3 zeigt den Vergleich mit den L-Phe-Dendrimeren ($x = 4$ und 64). Auffällig ist der Vorzeichenwechsel der Rotation für die L-Phe-Serie (CHCl_3 negativ, DMSO positiv).

Das optische Verhalten von Dendrimeren, die mit Aminosäuren modifiziert wurden, steht in krassem Gegensatz zu dem von chiralen Dendrimeren mit starreren Endgruppen. Die starren dendritischen Camphersulfonsäureamide (Abb. 4) und Camphansäureamide zeichnen sich durch nahezu identische Rotationen für alle Generationen aus ($[\alpha]_D = 23$, $c = 1$, CHCl_3 bzw. $[\alpha]_D = -18$, $c = 1$, CHCl_3). Die Rotation der zugehörigen Modellverbindung *N*-Propylcamphersulfonsäureamid ist darüber

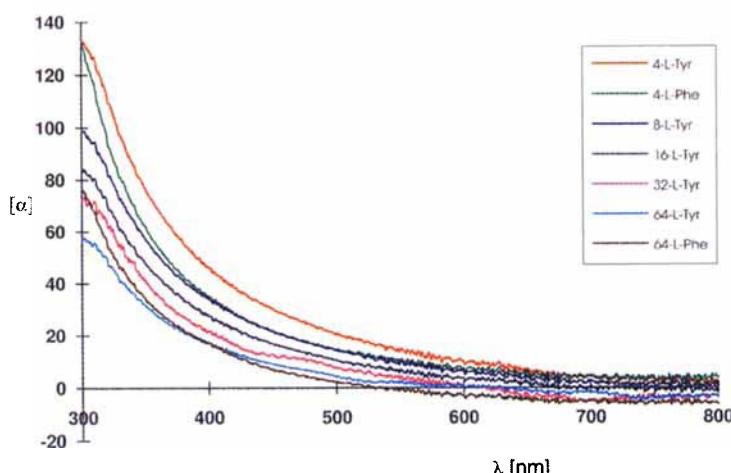


Abb. 3. Abhängigkeit der spezifischen Drehung α [Grad $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$] von der Wellenlänge für die L-Tyr modifizierten Dendrimere in DMSO.

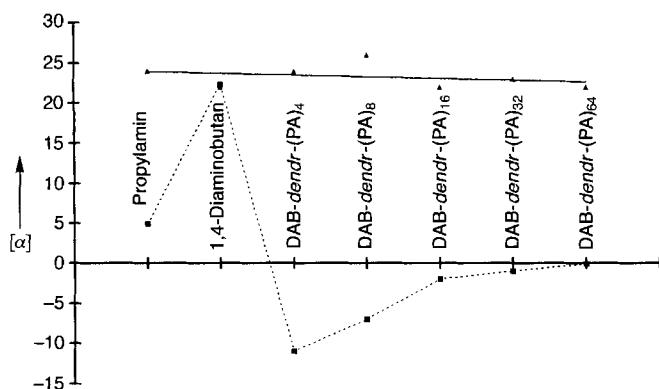


Abb. 4. Spezifische optische Drehung von Dendrimeren, die mit Campher-10-sulfonsäure modifiziert sind (\blacktriangle), und von L-Phe modifizierten Dendrimeren (\blacksquare) in CHCl_3 ($c = 1$).

hinaus unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel ($[\alpha]_D = 25$, $c = 1$, CHCl_3).

Die Erklärung für die zuvor geschilderten Beobachtungen an Dendrimeren, die mit Aminosäuren modifiziert wurden, ist nicht trivial, und die gewöhnlichen Ursachen wie Racemisierung oder Konzentrationseffekte, können ausgeschlossen werden. Die abnehmende oder verschwindende optische Aktivität der Dendrimere wurde festgestellt für Dendrimere mit chiralen Endgruppen, deren optische Aktivität durch die unmittelbare Umgebung beeinflußt wird. Wir neigen daher zu einer Erklärung, die darauf beruht, daß die äußere Oberfläche (Schale) dieser Dendrimere in Lösung dichtgepackt, also feststoffartig vorliegt, wie durch ^{13}C -NMR-Relaxationsmessungen gezeigt werden konnte^[11]. Wahrscheinlich wird die Starrheit der Schale durch Wasserstoffbrückenbindungen der Amid- und Carbamatgruppen in der Schale noch verstärkt. Diese starre, dichte Packung ist Ursache für das Auftreten einer Reihe von Isomeren mit definierten Konformationen. Die chiroptischen Eigenschaften der Aminosäure-Derivate werden in hohem Maße durch die molekulare Umgebung und damit auch durch konformativene Fehlordnungen beeinflußt. Die interne Kompensation mehrerer chiraler Konformere in der dendritischen Oberfläche könnte daher die Ursache für die verschwindende oder abnehmende optische Aktivität der Dendrimere sein. Chirale Konformere mit einer Nichtgleichgewichtskonformation bilden sich durch den sterischen Zwang in der dichtgepackten Schale. Eine analoge Diskussion führten Green und Garetz zu der Problematik, wie die Konfiguration von Poly-

meren durch interne Kompensation von diastereomeren Einheiten zum Verschwinden der optischen Aktivität führen kann^[15].

Da diese dendritischen Strukturen hochorganisiert sind, liegt die Vermutung nahe, daß die konformativene Fehlordnung in der Schale auf zwei definierte Konformationen beschränkt ist. Diese könnten sich zueinander wie Pseudo-Enantiomere mit beinahe entgegengesetztem CD und ORD verhalten. Die Dichte racemischer Kristalle ist höher als die von Konglomeraten^[16]; dieser Unterschied ist bei Aminosäure-Derivaten am ausgeprägtesten^[17]. Eine Pseudo-Spiegelbild-Relation von Konformeren enantiomerenreiner Verbindungen konnte anhand von Röntgenkristallstrukturuntersuchungen an einer Reihe von Kristallen beobachtet werden^[18]. Wir führten daher erste Untersuchungen mit scalemischen Mischungen zur Bestätigung dieser Hypothese von den Pseudo-Enantiomeren durch, können die Ergebnisse jedoch noch nicht im Detail interpretieren^[19]. Unsere Untersuchungen zeigen aber, daß die stark gekrümmte Oberfläche nicht für alle Aminosäure-Derivate die Anordnung in ihren energetisch bevorzugten Konformationen zuläßt. Dieser Effekt wird durch die zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen verstärkt^[20].

Die konstante optische Rotation der Camphersulfonsäureamide und Camphansäureamid-Dendrimere verschiedener Generationen spiegelt exakt die Unempfindlichkeit ihrer optischen Drehung gegenüber Einflüssen der molekularen Umgebung wider. Der konstante Wert für $[\alpha]_D$ bedeutet aber keinesfalls, daß die Schalen der Camphersulfonsäureamide und Camphansäureamide nicht dicht gepackt wären oder sie keine definierten Konformationen ausbildeten. Diese dicht gepackten Oberflächen mit definierten Konformationen haben jedoch alle die gleiche optische Aktivität. Interne Kompensationseffekte spielen hier keine Rolle. Auch die Zahl und Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen ist in diesem Fall niedriger als bei den Aminosäure-Dendrimeren. Weitere Untersuchungen zu den Ursachen der hier diskutierten Phänomene sind im Gange. Die Erforschung chiraler Dendrimere mit dichtgepackten Schalen wird wertvolle Informationen für diesen Typ gekrümmter Strukturen liefern – Strukturen, die in der Natur allgegenwärtig sind.

Eingegangen am 8. November 1994,
veränderte Fassung am 26. Januar 1995 [Z 7459]

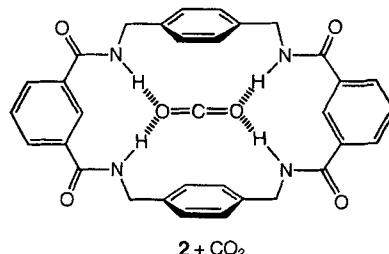
Stichworte: Chiralität · Chiroptische Untersuchungen · Circulardichroismus · Dendrimere · Stereochemie

- [1] a) F. Ciardelli, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 10, Wiley, New York, 1987, S. 463; b) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; c) M. Kitamura, S. Okada, S. Suga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4028–4036; d) M. Kitamura, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 49–76; e) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974–5976; f) D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 985–987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 930–933; g) H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *ibid.* **1988**, *100*, 117–162, bzw. **1988**, *27*, 113–158; h) D. Seebach, *ibid.* **1990**, *102*, 1363–1409 bzw. **1990**, *29*, 1320–1366.
- [2] a) L. Addadi, Z. Berkovich-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Top. Stereochem.* **1986**, *16*, 1; b) T. Kunitake, N. Nakashima, S. Hayashida, K. Yonemori, *Chem. Lett.* **1979**, 1413; c) T. Kunitake, N. Nakashima, M. Shimomura, Y. Okahata, K. Kano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6642; d) N. Nakashima, R. Ando, T. Muramatsu, T. Kunitake, *Langmuir* **1994**, *10*, 232.
- [3] a) D. A. Tomalia, A. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 358–362; c) Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1394–1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1354–1357; d) C. Wörner, R. Mühlaupt, *ibid.* **1993**, *105*, 1367–1370 bzw. **1993**, *32*, 1306–1308; e) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252–4261; f) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 123–126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 82–85; g) T. M. Miller, T. X. Neenan, E. W. Kwock, S. M. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 356–357; h) J. Issberner,

- R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507–2514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2413–2420.
- [4] G. R. Newkome, X. Lin, C. D. Weis, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 957–960.
- [5] a) D. Seebach, J.-M. Lapierre, K. Skobridis, G. Greiveldinger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 457–458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 440–442; *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1673–1688.
- [6] a) H.-F. Chow, L. F. Fok, C. C. Mak, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3547–3550; b) H.-F. Chow, C. C. Mak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1994**, 2223.
- [7] R. H. E. Hudson, M. J. Damha, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2119–2124.
- [8] L. W. Twyman, A. E. Beezer, J. C. Mitchell, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4423.
- [9] a) R. G. Denkewalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage, *US-A 4410688*, **1983**; *Chem. Abstr.* **1984**, *100*, 103907 p; b) R. G. Denkewalter, J. F. Kolc, W. J. Lukasavage, *US-A 4289872*, **1981**; *Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 79324q.
- [10] E. M. M. den Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1370–1372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1308–1311.
- [11] J. F. G. A. Jansen, E. M. M. den Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226–1229.
- [12] Die $[\alpha]_D$ -Werte der Dendrimere aller Generationen korrelieren mit der spezifischen optischen Drehung pro chiraler Gruppe. Bei chiralen Dendrimeren mit chiralem Kern und achiralen Zweigen ist es naheliegend, daß die optische Drehung mit zunehmender Generationenzahl abnimmt.
- [13] a) D. Q. McDonald, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11550–11553; b) S. H. Gellman, G. P. Dado, G.-B. Liang, B. R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**.
- [14] Eine ähnliche Abnahme der optischen Aktivität, wenn auch nicht so deutlich, läßt sich für die Amid-Absorption in Trifluorethanol beobachten. In diesem Lösungsmittel konnten mit CD-Messungen jedoch weder die Absorption der aromatischen noch der Carbamateinheiten beobachtet werden.
- [15] M. M. Green, B. A. Garetz, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2831.
- [16] O. Wallach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1895**, *286*, 90–143.
- [17] C. P. Brock, W. B. Schweizer, J. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9811–9820.
- [18] I. Weissbuch, F. Frolov, L. Addadi, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7718–7724.
- [19] Um zwischen Fehlordnung und Pseudo-Zentrosymmetrie unterscheiden zu können, führten wir bei der Bildung der dendritischen Kästen der fünften Generation Experimente mit scalemischen Mischungen aus D-Phe und L-Tyr durch. In krassem Gegensatz zum Wert von $[\alpha]_D = 0$ für reines D-Phe oder L-Tyr fanden wir für die scalemische Mischung aus 50% D-Phe und 50% L-Tyr $[\alpha]_D = +16$ ($c = 1$, DMSO) und optische Drehungen zwischen +16 und 0 für die anderen untersuchten Mischungen. Der beobachtete Trend weist auf eine Art von pseudo-zentrosymmetrischer Ordnung in der Schale hin. Im Falle der scalemischen Mischung (50:50) können dort beide Einheiten ihre bevorzugten Konformationen annehmen, wobei sich dennoch die dichteste Packung bildet.
- [20] Diese Folgerung scheint auf den ersten Blick in Gegensatz zum „coupe du roi“ zu stehen, bei dem beide chiralen Hälften dieselbe Händigkeit aufweisen. Eine chirale dendritische Oberfläche zeichnet sich jedoch durch molekulare Chiralität aus, während es sich beim „coupe du roi“ um makroskopische Chiralität handelt; vgl. K. Mislow, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, *131*, 534–538.

tion spielen^[4, 5]. Darüber hinaus bilden sie sich möglicherweise in kleinen Mengen durch zufälliges Hindurchfädeln wachsender Molekülketten durch große Ringe bei bestimmten Polymerisationsreaktionen^[6]. Seit kurzem wächst das Interesse an kleineren Catenanen (10^3 Da), die wegen ihrer besonderen strukturellen Eigenschaften zusammen mit den verwandten Rotaxanen als Schlüsselbausteine für die Entwicklung von Komponenten für elektronische Bauteile im Nanometerbereich und molekulare Maschinen, Schalter oder Informationsspeichersysteme gelten^[3, 7]. Hier schildern wir die unerwartete Bildung von **1**, einem neuen [2]Catenan auf Amid-Basis, das in einem Schritt aus zwei kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien hergestellt wurde (siehe Schema 2). Das Catenan entsteht dabei mit einer für eine Kondensationsreaktion von acht Molekülen bemerkenswert hohen Ausbeute von 20%. Die Aufarbeitung, die ohne Chromatographie-Schritte auskommt, ist so einfach, daß sie sogar in einem gut ausgestatteten Schul- oder Praktikumslabor durchgeführt werden kann. Die Struktur von **1** konnte durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und sogar röntgenographisch belegt werden. Hierbei zeigte sich ein perfekt selbstorganisiertes System, das durch ein Netz inter- und intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen und mosaikartige π -Stapelwechselwirkungen zwischen vier aromatischen Ringen zusammengehalten wird. Jedes Catenanmolekül besteht aus zwei identischen, ineinander verwobenen, 26gliedrigen Ringen mit einer inneren Kavität von $4 \times 6 \text{ \AA}$. **1** ist somit das kleinste Molekül aus ineinander verwobenen Ringen, das bisher isoliert werden konnte.

Bei der Suche nach chemischen Sensoren für kleine Gasmoleküle sahen wir in dem einfachen Amid-Makrocyclus **2** einen potentiellen molekularen Rezeptor für CO_2 . Molecular-Modelling-Studien legten eine energetisch und räumlich günstige Wechselwirkung von **2** mit CO_2 nahe (Schema 1)^[8]. Wir ver-



Schema 1. Durch Molecular Modeling erhaltene Struktur eines Amid-Makrocyclus, der CO_2 binden sollte.

Einfache Synthese eines Benzylamid-[2]Catenans und seine Festkörperstruktur**

Andrew G. Johnston, David A. Leigh*, Robin J. Pritchard und Michael D. Deegan

Die Synthese ineinander verwobener molekularer Ringe, *Catenane*, ist eine der größten Herausforderungen für die präparative Chemie^[1–3]. Große, makromolekulare Catenanstrukturen (10^5 Da) finden sich in DNA, wo sie vermutlich eine Rolle als Intermediate bei Replikation, Transkription und Rekombina-

[*] Dr. D. A. Leigh, A. G. Johnston, Dr. R. J. Pritchard

Department of Chemistry

University of Manchester Institute of Science and Technology
Sackville St., GB-Manchester M60 1QD (Großbritannien)
Telefax: Int. +161/200-4539

M. D. Deegan

Gas Research Centre, British Gas PLC
Loughborough (Großbritannien)

[**] Wir danken Dr. J. P. Smart für fruchtbare Diskussionen und Hinweise sowie S. Davey, M. Bolgar und Prof. S. Gaskell für Massenspektren. Diese Arbeit wurde unterstützt durch ein British Gas Scholarship für A. G. J.

suchten die Synthese von **2** über eine direkte [2 + 2]-Kondensation (Schema 2). Zugabe äquimolarer Mengen von Isophthaloyldichlorid **3** und *para*-Xylendiamin **4** zu einer Lösung von Triethylamin in Chloroform führte unmittelbar zur Bildung eines Niederschlags. Nach 24 h wurde der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Säure, Base und Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei dem dabei zurückbleibenden, weißen Feststoff handelt es sich um eine einzige, definierte Verbindung. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ (Abb. 1a und 1b) und das Massenspektrum mit dem niedrigen Molekulargewicht (< 1000 Da, Abb. 1c) waren in Einklang mit der erwarteten makrocyclischen Struktur. In Komplexierungsversuchen zeigte die Substanz jedoch keinerlei Anzeichen für eine Bindung von CO_2 .

Durch langsames Eindiffundieren von Aceton-Dämpfen in eine methanolische Lösung der Substanz konnten Einkristalle