

- 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. Lapiere, 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. Denkwalter, J. F. Kole, W. J. Lukasavage, *US-A* 4410688, **1983**; *Chem. Abstr.* **1984**, *100*, 103907p; b) R. G. Denkwalter, J. F. Kole, 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 Dendrimerer aller Generationen korrelieren mit der spezifischen optischen Drehung pro chiraler Gruppe. Bei chiralen Dendrimeren mit chiraalem Kern und achiralen Zweigen ist es naheliegend, daß die optische Drehung mit zunehmender Generationenzahl abnimmt.
- [13] D. Q. McDonnald, 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. Frolow, 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.

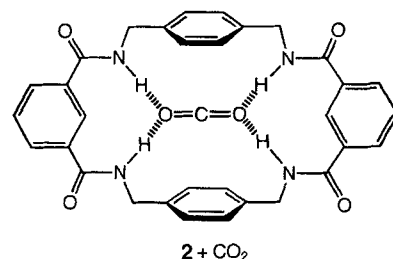
Einfache Synthese eines Benzylamid-[2]Catenans und seine Festkörperstruktur**

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-

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 4×6 Å. **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 CO₂. Molecular-Modelling-Studien legten eine energetisch und räumlich günstige Wechselwirkung von **2** mit CO₂ nahe (Schema 1)^[8]. Wir ver-



Schema 1. Durch Molecular Modeling erhaltene Struktur eines Amid-Makrocyclus, der CO₂ binden sollte.

suchten die Synthese von **2** über eine direkte [2 + 2]-Kondensation (Schema 2). Zugabe äquimolarer Mengen von Isophthaloyldichlorid **3** und *para*-Xylylendiamin **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 ¹³C-NMR-Spektren in [D₆]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 CO₂.

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

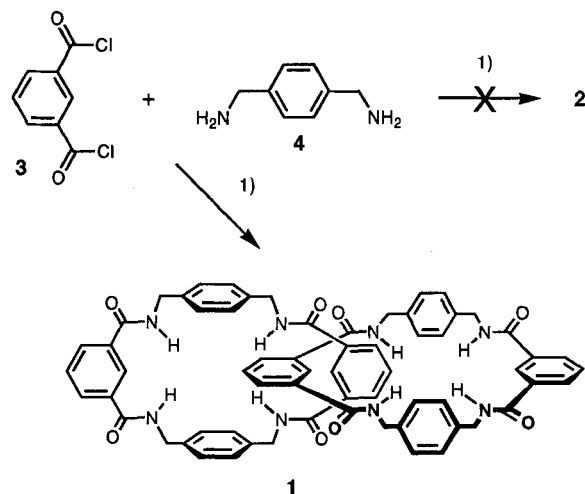
[*] Dr. D. A. Leigh, A. G. Johnston, Dr. R. J. Pritchard
Department of Chemistry
University of Manchester Institute of Science and Technology
Sackville St., GB-Manchester M60 1QD (Großbritannien)
Telefax: Int. +161/200-4539

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.

erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 2–4). Die Strukturuntersuchung machte klar, warum keine CO₂-Bindung stattfinden konnte: Der gebildete [2 + 2]-Makrocyclus war kein diskretes Molekül, sondern vielmehr das [2]Catenan **1**, in dem ein zweiter Makrocyclus eng durch die Kavität des ersten Makrocyclus gefädelt ist!

Von einem gehinderten Anilin abgeleitete Octaamid-[2]Catenane wurden unabhängig voneinander von Hunter et al.^[9–11] und Vögtle et al.^[12] vorgestellt und durch ausgesprochen elegante NMR-Experimente und Massenspektren charak-



Schema 2. Die Kondensation von acht Molekülen in einem Schritt führt zum [2]Catenan **1**. 1) Et₃N, wasserfreies CHCl₃.

terisiert. **1** ist jedoch das erste Catenan auf Amid-Basis, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt werden konnte. Die Anordnung im Festkörper ist durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie π -Stapelwechselwirkungen, an denen jeweils vier aromatische Ringe beteiligt sind, bestimmt.

Die beiden makrocyclischen Ringe einer Catenan-Einheit sind strukturell und im Festkörper auch konformativ identisch (Abb. 2a). Ihre Konformation ähnelt sehr stark derjenigen, die in einer CDCl₃/CD₃OD-Lösung für das Hunter-Catenan ermittelt wurde^[9]. Sie nehmen eine sesselartige Konformation an, in der eine Carbonylgruppe in das Innere der makrocyclischen Kavität ragt (d.h. jeder makrocyclische Ring weist eine *endo*- und drei *exo*-Carbonylgruppen auf). Die Isophthaloylringe eines Ringes sind jeweils zueinander parallel und bilden mit den ihrerseits parallelen Xylylen-Einheiten desselben Makrocyclus einen Winkel von ca. 80° (Abb. 2a und 2b).

Innerhalb eines Moleküls werden die beiden Makrocyclen durch insgesamt sechs Wasserstoffbrückenbindungen in einer festen Orientierung gehalten. Dazu zählen zwei gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidprotonen der cisoiden Isophthaloyldiamid-Einheit des einen und der *exo*-Carbonylgruppe der transoiden Isophthaloyldiamid-Einheit des anderen Makrocyclus (d.h. N7...O1'...N8 und N7'...O1...N8', Abb. 3). Wegen dieser fixierten Anordnung der Makrocyclen sind die Catenanmoleküle chiral (benachbarte Moleküle im Kristall bilden Enantiomerenpaare, Abb. 3).

Das Kristallgitter zeigt eine faszinierende Schichtung. Innerhalb jeder Schicht ordnen sich die Catenane in beide Richtungen

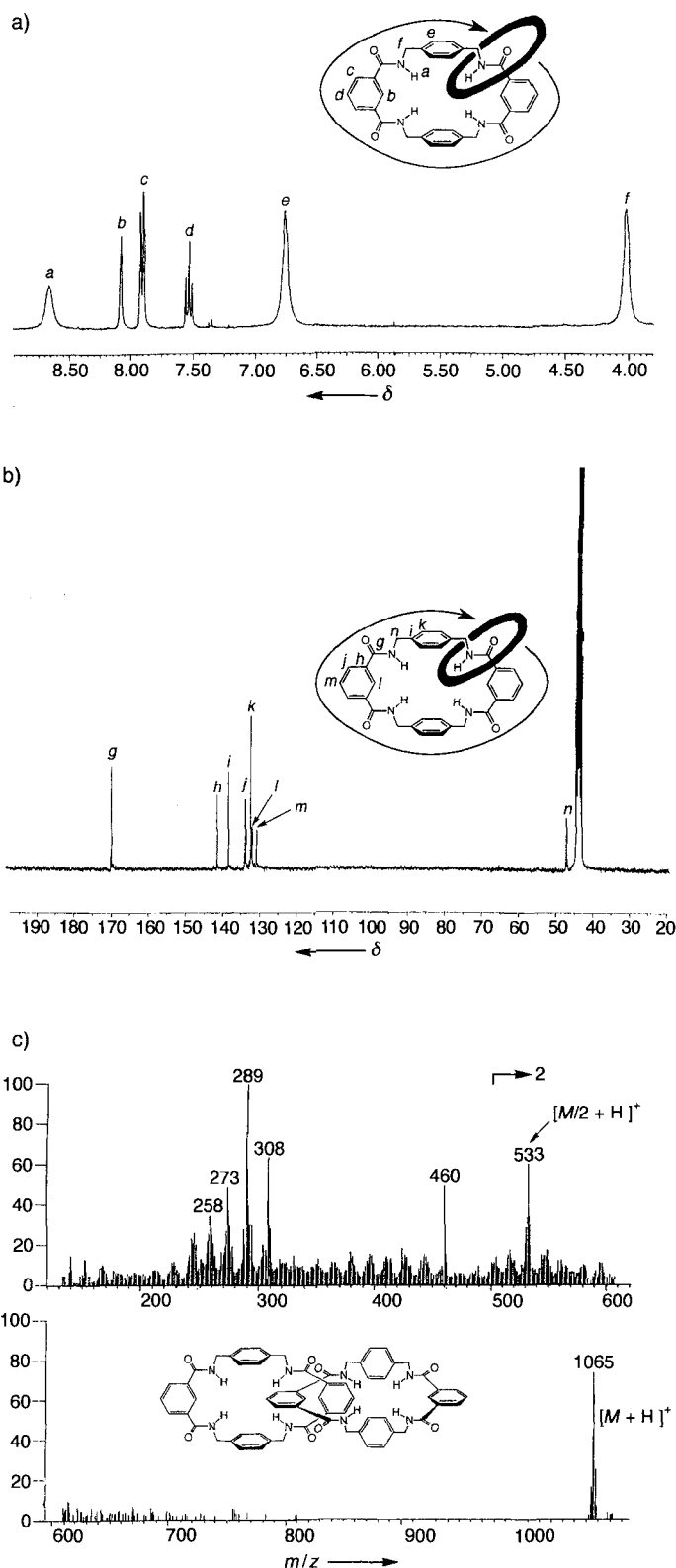


Abb. 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **1**: a) ¹H-NMR-, b) ¹³C-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur (298 K) in [D₆]DMSO. Der fett gezeichnete Ring symbolisiert jeweils den zweiten Makrocyclus. Die einfachen NMR-Spektren belegen, daß die makrocyclischen Ringe bei Raumtemperatur in DMSO auf der NMR-Zeitskala schnell rotieren. Die Signale für die Protonen *e* und *f* sind dennoch weiterhin verbreitert. c) FAB-Massenspektrum mit *meta*-Nitrobenzylalcohol als Matrix.

so an, daß sowohl die inter- als auch die intramolekularen π -Stapelwechselwirkungen maximiert werden. Ein Stapel besteht aus

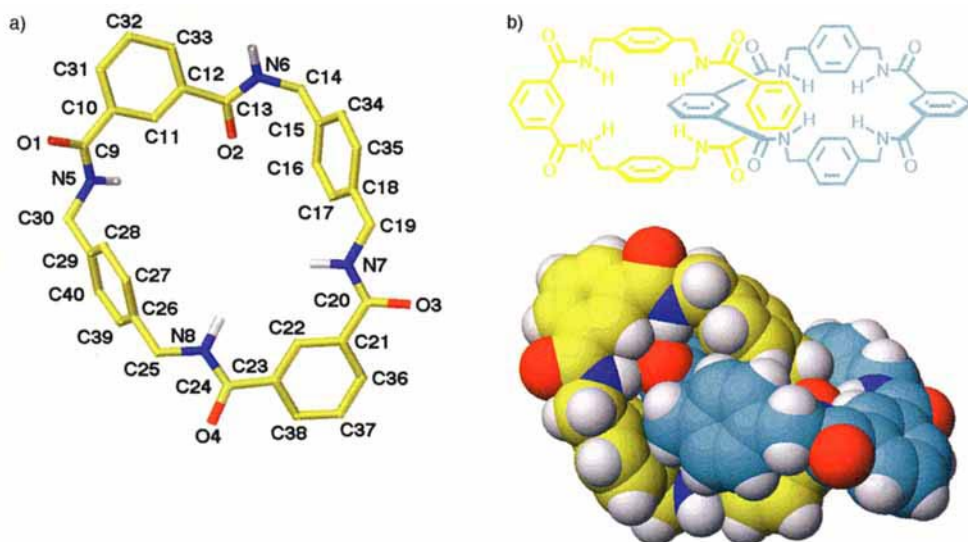


Abb. 2. Röntgenographisch ermittelte Struktur des [2]Catenans **1** (zur besseren Übersicht sind die Kohlenstoffatome der makrocyclischen Ringe eines Catenans farblich unterschieden (blau in dem einen, gelb in dem anderen Ring); Sauerstoffatome sind rot, Stickstoffatome violett und Wasserstoffatome weiß wiedergegeben). a) Einzelner makrocyclischer Ring (kleinste wiederkehrende Einheit der Kristallstruktur) mit einem maximalen inneren Durchmesser von 4×6 Å. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O1-C9 1.261, O2-C13 1.226, O3-C20 1.241, O4-C24 1.24, N5-C9 1.321, N5-C30 1.466, N6-C13 1.353, N6-C14 1.472, N7-C19 1.453, N7-C20 1.336, N8-C24 1.339, N8-C25 1.449; ausgewählte Bindungswinkel [°]: O1-C9-C10 119.218, O1-C9-N5 122.150, O2-C13-C12 119.349, O2-C13-N6 122.677, O3-C20-C21 119.916, O3-C20-N7 120.218, O4-C24-C23 121.674, O4-C24-N8 121.191, N5-C9-C10 118.630, N5-C30-C29 115.287, N6-C13-C12 117.569, N6-C14-C15 116.266, N7-C20-C21 119.855, N7-C19-C18 113.918, N8-C24-C23 117.091, N8-C25-C26 113.913; ausgewählte Diederwinkel [°]: C11-C10-C9-N5 -27.081, C11-C10-C9-O1 152.343, C10-C9-N5-C30 173.748, C9-N5-C30-C29 109.880, N5-C30-C29-C28 63.120, C11-C12-C13-N6 -150.140, C11-C12-C13-O2 22.751, C12-C13-N6-C14 179.816, C13-N6-C14-C15 -77.409, N6-C14-C15-C34 -85.918, C22-C21-C20-N7 -18.619, C22-C21-C20-O3 160.175, C21-C20-N7-C19 178.022, C20-N7-C19-C18 139.509, N7-C19-C18-C17 -30.022, C22-C23-C24-N8 25.692, C22-C23-C24-O4 -151.932, C23-C24-N8-C25 178.325, C24-N8-C25-C26 -152.766, N8-C25-C26-C39 91.121. b) Darstellung eines einzelnen Moleküls **1** mit 100% van-der-Waals-Radien.

einer ABCD-Sequenz von vier Einheiten, die drei Catenanen zuzuordnen sind (Abb. 4). Die vier aromatischen Ringe des Stapels sind nahezu parallel und in der üblichen Art seitlich versetzt, um die günstigen elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb des Stapels zu maximieren^[13]. Alle aromatischen Ringe

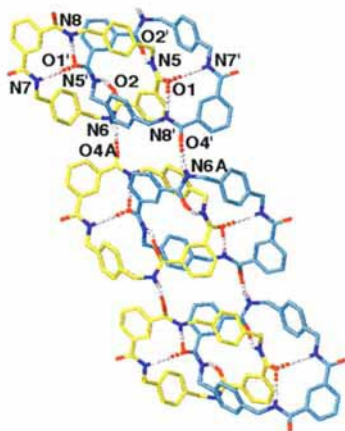


Abb. 3. Packung der Schichten aus **1** im Kristall. Die drei Arten von Wasserstoffbrückenbindungen (zwei intramolekulare und eine intermolekulare) lassen sich deutlich unterscheiden. Die Schichten werden durch eine außergewöhnliche Anordnung von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten: Vier intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen fixieren die Makrocyclen eines individuellen Moleküls in einer bestimmten Orientierung, und zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen pro Catenan sorgen für die Fixierung der Schichten. Dabei kommen lediglich die Protonen der „invertierten“ Amidgruppen für die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in Frage. Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb eines Catenans betragen O1-N7' (= O1'-N7) 3.264, O1-N8' (= O1'-N8) 3.119, O2-N5' (= O2'-N5) 3.052 Å; zwischen den Catenanen betragen sie O4A-N6 (= N6'A-O4') 2.913 Å.

sind Teil dieser Vierer- π -Stapel, die sich perfekt zu einer Schicht anordnen.

Die Catenan-Schichten wiederum werden durch van-der-Waals-Wechselwirkungen und zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen jedem Catenan und seinen nächsten Nachbarn in den darüber- und darunterliegenden Schichten zusammengehalten (Abb. 3). Diese Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zwischen den Amidprotonen der invertierten Amidgruppen und jeweils einem der Sauerstoffatome der cisoiden Isophthaloyldiamid-Einheiten. Die verbleibenden Amidprotonen und Carbonylgruppen (N5' und O2; N5 und O2') scheinen, der Anordnung der Schweratome nach zu schließen, über eine architektonisch ungewöhnliche Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden zu sein: Entweder bindet das Amidproton an die π -Wolke einer C=O-Bindung oder es bindet in einer nichtlinearen Anordnung an das Sauerstoffatom. Da die Wasserstoffatome nicht gefunden werden konnten, läßt sich derzeit

noch nicht zwischen diesen beiden Möglichkeiten unterscheiden.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sprechen für die Annahme, daß die Triebkraft der Catenanbildung in der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den gerade

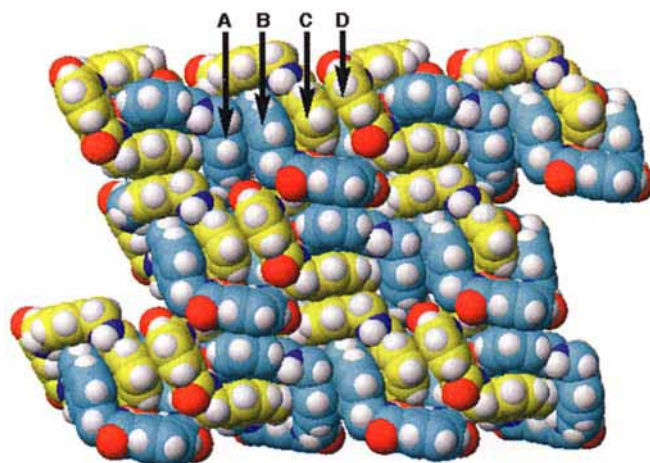


Abb. 4. Dieses Bild zeigt, wie das mosaikartige Ineinandergreifen der Vierer- π -Stapel zu diskreten Schichten innerhalb des Kristalls führt. A ist eine Xylylen-Einheit mit einer *exo*- und einer *endo*-Carbonylgruppe, B eine Xylylen-Einheit mit zwei *exo*-Carbonylgruppen, die zu einem zweiten, benachbarten Catenan gehören, C die transoide Isophthaloyldiamid-Einheit des anderen Makrocyclus dieses zweiten Catenans und D die cisoiden Isophthaloyldiamid-Einheit eines dritten Catenans, das dem zweiten benachbart und vom ersten ein Catenan entfernt ist. Die Abstände zwischen den Mittelpunkten der einen π -Stapel bildenden Ringe betragen A \cdots B 3.874, B \cdots C 4.033, C \cdots D 4.239 Å.

entstehenden 1,3-Diamid-Einheiten und den Carbonylgruppen des Säurechlorids oder anderer Intermediate zu sehen ist. Die Stapelung der elektronenreichen Xylylen- und der elektronenarmen Isophthaloylringe mag dabei eine zusätzliche Rolle spielen. *Wie bei den Stoddartschen Catenanen steuert die Entstehung neuer funktioneller Gruppen im Verlauf der Reaktion die Selbstorganisation eines topologisch komplexen Produktes*^[13].

In der nachfolgenden Arbeit^[17] wird deutlich, daß es sich bei **1** nicht um den Einzelfall eines [2]Catenans handelt, sondern vielmehr um das einfachste Beispiel aus einer ganzen Familie von Catenanen, die in einem Schritt aus aromatischen 1,3-Dicarbonylverbindungen und benzyllischen Diaminen zugänglich sind. Selbstorganisationsprozesse sind derzeit der einzige praktikable Zugang zu dieser Art von topologisch komplexen Molekülen, die sowohl in Lösung als auch im Kristall eine Reihe struktureller und dynamischer Eigenschaften aufweisen, die topologisch triviale Moleküle nicht bieten können.

Experimentelles^[18]

Zu einer gerührten Lösung von Triethylamin (1.19 g, 18.9 mmol) in wasserfreiem Chloroform (130 mL, nicht mit Ethanol, sondern mit 1-Penten stabilisiert) [19] wurden unter Argon gleichzeitig **3** (0.87 g, 4.3 mmol) in wasserfreiem Chloroform (130 mL) und **4** (0.58 g, 4.3 mmol) in derselben Menge Chloroform über 30 min mit motorgetriebenen Spritzenpumpen zugegeben. Die Mischung wurde ca. 12 h gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde mit wäßriger Salzsäure (1 M, 3 × 200 mL), dann mit wäßriger Natronlauge (5%, 3 × 200 mL) und anschließend mit Wasser (3 × 200 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, bevor sie im Vakuum eingedunstet wurde. Man erhielt 0.23 g (20.1%) des Catenans **1**. Schmp. 315 °C (Zers.); ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 4.01 (br.s, 16 H, CH₂), 6.75 (br.s, 16 H, *p*-Xylyl-H), 7.50 (t, J_{4,5} = J_{5,6} = 8 Hz, 4 H, Isophthaloyl-5-H), 7.88 (dd, J_{4,5} = 8, J_{2,4} = 1 Hz, 8 H, Isophthaloyl-4-H und -6-H), 8.05 (d, J_{2,4} = 1 Hz, 4 H, Isophthaloyl-2-H), 8.62 (s, 8 H, CONH); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]DMSO): δ = 46.98, 130.03, 130.81, 132.40, 133.78, 138.40, 141.35, 168.94; FAB-MS (*m*NBA-Matrix): *m/z* 1065 [(*M* + H)⁺], 533 [(*M*/2 + H)⁺].

Der Niederschlag aus der Reaktion enthält Polymere, größere Makrocyclen und Catenane (wie FABMS- und NMR-Analysen nahelegen), die bisher noch nicht vollständig charakterisiert wurden.

Eingegangen am 9. Januar 1995 [Z 7610]

Stichworte: Catenane · Makrocyclen · Strukturaufklärung

- I* > 2σ(*I*). Diffraktometer Rigaku AFC6S, 2θ_{max} = 50°, MoK_α-Strahlung, λ = 0.71069 Å, T = 296. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELLXS-86 [15]) und mit der Kleinsten-Fehlerquadrate-Methode verfeinert (TEXSAN [16]); R = 0.062, R_w = 0.063 für 161 Parameter. Alle Wasserstoffatome wurden an chemisch sinnvolle Positionen plziert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] G. Sheldrick, SHELLXS-86, Crystallographic Computing 3 175, OUP, Oxford, 1985.
- [16] Molecular Structure Corporation, TEXSAN, Texray Structure Analysis Package, 1985, MSC 3200A Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- [17] A. G. Johnston, D. A. Leigh, L. Nezhat, J. P. Smart, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1327–1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1212–1216.
- [18] Nur wenige Selbstorganisationsprozesse lassen sich so einfach durchführen, daß sie schon in Praktika des Grundstudiums eingebaut werden können. Die Synthese von **1** ist eine Ausnahme und wurde erfolgreich in das Organisch-chemische Praktikum des ersten Studienjahres am University of Manchester Institute of Science and Technology aufgenommen.
- [19] Die Verwendung von nicht gründlich von Wasser befreitem oder Spuren an Ethanol enthaltendem Chloroform führt zu geringeren Ausbeuten an **1** und – was noch schwerer wiegt – zu Nebenprodukten aus der partiellen Hydrolyse des eingesetzten Säurechlorids. Diese Nebenprodukte lassen sich mit der beschriebenen Aufarbeitung nicht entfernen. Dagegen läßt sich in diesem Fall reines **1** durch vorsichtiges Waschen des Endprodukts mit kaltem Chloroform erhalten.

Strukturell variantenreiche und dynamisch vielseitige Benzylamid-[2]Catenane, die direkt aus kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien zugänglich sind**

Andrew G. Johnston, David A. Leigh*, Lida Nezhat, John P. Smart und Michael D. Deegan

Die einzigartige Architektur und die besonderen strukturellen Eigenschaften von Catenanen und Rotaxanen machen sie zu attraktiven Zielmolekülen bei der Suche nach elektronischen Bauteilen im Nanometerbereich oder für Anwendungen in der molekularen Elektronik^[1]. Initiiert durch die Pionierarbeiten von Stoddart et al.^[2] und Sauvage^[3] besteht daher inzwischen ein großes Interesse an der Entwicklung in hoher Ausbeute erhältlicher Catenansysteme^[4–10], besonders aber an Synthesen, die strukturelle Variationen zulassen und so die Steuerung der dynamischen Eigenschaften der Catenane ermöglichen. 1992 stellten Hunter und Vögtle et al. die ersten Catenane auf Amid-Basis unter Verwendung eines gehinderten Anilids vor^[4, 5]. Beide Arbeitsgruppen stellten jedoch fest, daß ihre Catenansynthese selbst einfache Modifikationen in der aromatischen 1,3-Dicarbonyl-Einheit (5-Nitrobenzol-1,3-dicarbonyldichlorid (Vögtle) oder Pyridin-2,5-dicarbonyl-Vorstufen (Hunter)) nicht zuließ. Und der sterisch anspruchsvolle Spacer verhindert in beiden Fällen die Rotation der makrocyclischen Komponenten des Catenans. Die vorausgehende Zuschrift^[11] behandelt die un-

- [1] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, 1971.
- [2] Eine repräsentative Arbeit der Straßburger Gruppe ist: J.-F. Nierengarten, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 375–376.
- [3] Eine repräsentative Arbeit der Gruppe aus Birmingham ist: D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Córdova, L. A. Godinez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1271–1293.
- [4] M. A. Gellert, *Annu. Rev. Biochem.* **1981**, *50*, 879–910.
- [5] J. C. Wang, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 6659–6662.
- [6] J. E. Mark, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 703–709.
- [7] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature (London)* **1994**, *369*, 133–137.
- [8] Molecular Modeling (ausgeführt auf einer CACHE-Tektronix-Workstation mit MM2-Kraftfeld) und semiempirische quantenmechanische Berechnungen (MOPAC 6.0; AM1-Parametrisierung) deuten auf günstige energetische Bedingungen für eine Wechselwirkung zwischen **2** und CO₂ hin. Das Komplexeungsverhalten eines Derivats von **2** gegenüber CO₂ wird an anderer Stelle beschrieben werden.
- [9] C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303–5311.
- [10] C. A. Hunter, D. H. Purvis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 779–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 792–795.
- [11] F. J. Carver, C. A. Hunter, R. J. J. Shannon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1277–1280.
- [12] F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1619–1622.
- [13] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [14] Kristalldaten von **1**: C₃₂H₂₈O₄N₄, *M* = 1065.2, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60), *a* = 17.510(4), *b* = 12.632(4), *c* = 23.834(8) Å, *V* = 5272(5) Å³, ρ_{ber.} = 1.342 g cm⁻³, *Z* = 8; 4171 gemessene Reflexe, 765 mit

[*] Dr. D. A. Leigh, A. G. Johnston, Dr. L. Nezhat, Dr. J. P. Smart
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)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch ein British Gas Scholarship für A. G. J. und die EPSRC IPS initiative (GR/J88579).