

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^[3].

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 benzylichen 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 eingeeignet 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 (mNBA-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

- [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. Cárdenas, L. A. Godínez, 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. Cárdenas, 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 Komplexierungsverhalten 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

I > 2σ(I). Diffraktometer Rigaku AFC6S, 2θ_{max} = 50°, Mo_K-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 plaziert. Weitere Einheiten 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

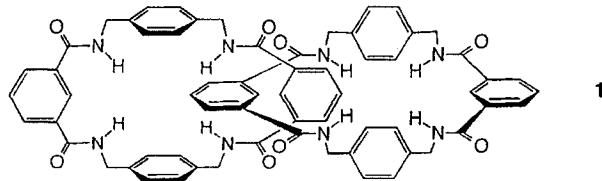
Die einzigartige Architektur und die besonderen strukturellen Eigenschaften von Catenanen und Rotaxanen machen sie zu attraktiven Zielmolekülen bei der Suche nach elektronischen Bauteilen im Nanometerbereich oder für Anwendungen in der molekularen Elektronik^[1]. Initiiert durch die Pionierarbeiten von 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-dicarbonsäuredichlorid (Vögtle) oder Pyridin-2,5-dicarbamid-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-

[*] 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. + 44 161 295 4539

M. D. Deegan
Gas Research Centre, British Gas PLC
Loughborough (Großbritannien)

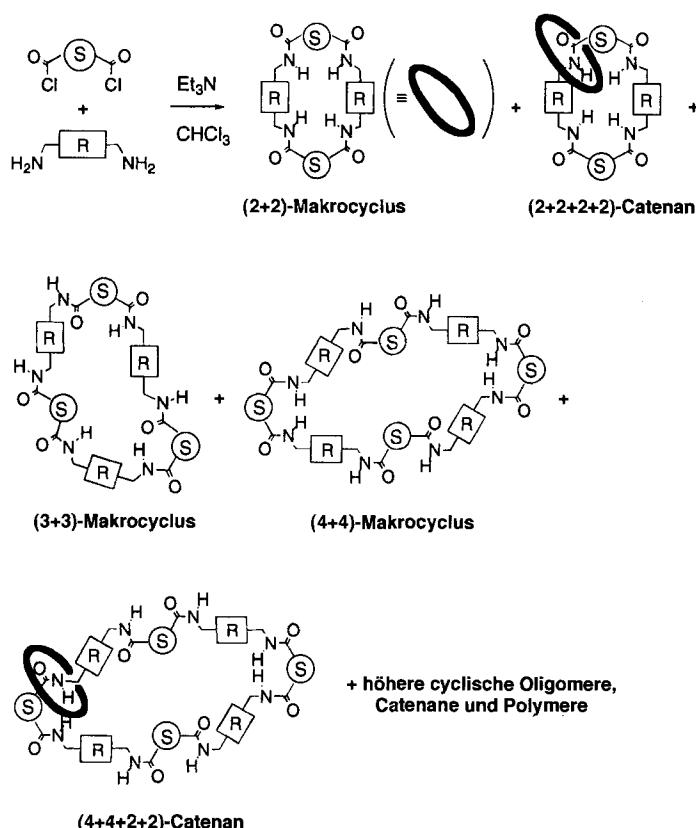
[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch ein British Gas Scholarship für A. G. J. und die EPSRC IPS initiative (GR/J/88579).

erwartete Bildung des ersten Benzylamid-[2]Catenans **1**. Hier beschreiben wir, daß Benzylamid-Catenane generell einfach herzustellen und funktionell variabel sind und somit Catenane mit unterschiedlichen konformativen und dynamischen Eigen-



schaften in guten Ausbeuten zugänglich machen. Ausgangsmaterialien sind kommerziell erhältliche oder anderweitig leicht verfügbare Disäuredichloride und benzylische Diamine.

Die Anwendungsbreite der in Lit.^[11] beschriebenen Catenan-Bildungsreaktion wurde detailliert untersucht (Schema 1, Tabelle 1). Variationen der aromatischen 1,3-Dicarbonylverbin-



Schema 1. Mögliche Produkte der Reaktion aromatischer 1,3-Disäuredichloride mit benzylischen Diaminen. Die Benzylamid-[2]Catenane ((2 + 2 + 2 + 2)-Catenane) **1–15** (Tabelle 1) werden in einer acht Moleküle umfassenden Kondensationsreaktion gebildet

dung (fünfgliedrige Ringe, **11**, sechsgliedrige Ringe, **1–10**, **12–15**, Thiophene, **11**, Pyridine, **12, 13**, Nitrogruppen, **9**, Alkylgruppen, **2, 3**, Alkene, **4, 14, 15**, Ether, **4–7, 14, 15**, Halogenbenzole, **8, 10**) und Variationen des benzylischen Spacers (1,4-Phenylen-, **1–13**, 2,6-Naphthalindiylyl-, **14**, und 4,4'-Biphenyldiylyl-, **15**) wurden ohne weiteres toleriert und führten – mit einer Ausnahme – zu [2]Catenanen in Ausbeuten von 15–27 %, was für eine Kondensationsreaktion, an der acht Moleküle beteiligt

Tabelle 1. Produkte und Ausbeuten (entweder als isoliertes Material oder im Falle von sehr schlecht löslichen oder schwer zu trennenden Produkten nach HPLC-Auswertung) der Kondensation äquimolarer Mengen verschiedener aromatischer 1,3-Disäuredichloride und benzylischer Diamine in wasserfreiem Chloroform in Gegenwart von Triethylamin gemäß Schema 1.

		(2+2)-Makrocyclus [%]	(2+2+2+2)-Catenan [%]	(3+3)-Makrocyclus [%]	(4+4)-Makrocyclus [%]	(4+4+2+2)-Catenan [%]
		– [a]	20 (1)	– [a]	– [a]	– [a]
		22 (16)	20 (2)	3	10 (17)	5
		25	18 (3)	Spuren	10	5
		20	18 (4)	–	5	–
		20	21 (5)	Spuren	3	Spuren
		19	20 (6)	–	Spuren	–
		22	15 (7)	–	5	–
		20	20 (8)	–	7	Spuren
		22	18 (9)	–	5	–
		25 [b]	15 [b] (10)	–	5 [b]	–
		25 (18)	25 (11)	Spuren	2	–
		20	27 (12)	–	6	Spuren
		21	20 (13)	–	5	Spuren
		21	18 (14)	Spuren	6	–
		19	19 (15)	–	5	–
		20	–	–	5	–

[a] Die ausgesprochen geringe Löslichkeit dieser Produkte machte ihre Analyse selbst mit HPLC unmöglich. [b] Mischungen von Diastereomeren und, im Fall des [2]Catenans, von topologischen Enantiomeren.

sind, hervorragend ist. Die Ausnahme war 2,4,5,6-Tetrafluorbenzol-1,3-dicarbonsäuredichlorid, das mit keinem der benzyli- schen Diamine nachweisbare Spuren an Catenan bildete.

Bei jeder Reaktion wurden auch die topologisch trivialen Makrocyclen aus (2+2)-, (4+4)- und höheren Kondensationsen gebildet (der Makrocyclus der (3+3)-Kondensation entstand üblicherweise nur in Spuren). Wegen ihrer geringen Löslichkeit konnten diese Verbindungen jedoch nicht immer in reiner Form isoliert werden. Das (2+2+2+2)-Catenan und der (2+2)-Makrocyclus waren in allen Fällen die Hauptprodukte. Außer 1, dessen triviale Isolierung in Lit.^[11] beschrieben ist, erforderten alle Verbindungen sorgfältige Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, 1–15% Methanol in Dichlormethan als Eluent); in jedem Fall wurde das (2+2+2+2)-Catenan als erste Verbindung eluiert.

Die Makrocyclen und Catenane ließen sich durch FAB-Massenspektrometrie und ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie von einander unterscheiden (Abb. 1–3). Die FAB-Massenspektren der Catenane weisen die für ineinander verwobene Moleküle charakteristischen Merkmale auf, wie das Fehlen von Fragmentierungen im Bereich zwischen $M + \text{H}$ und $M/2 + \text{H}$ (bei der

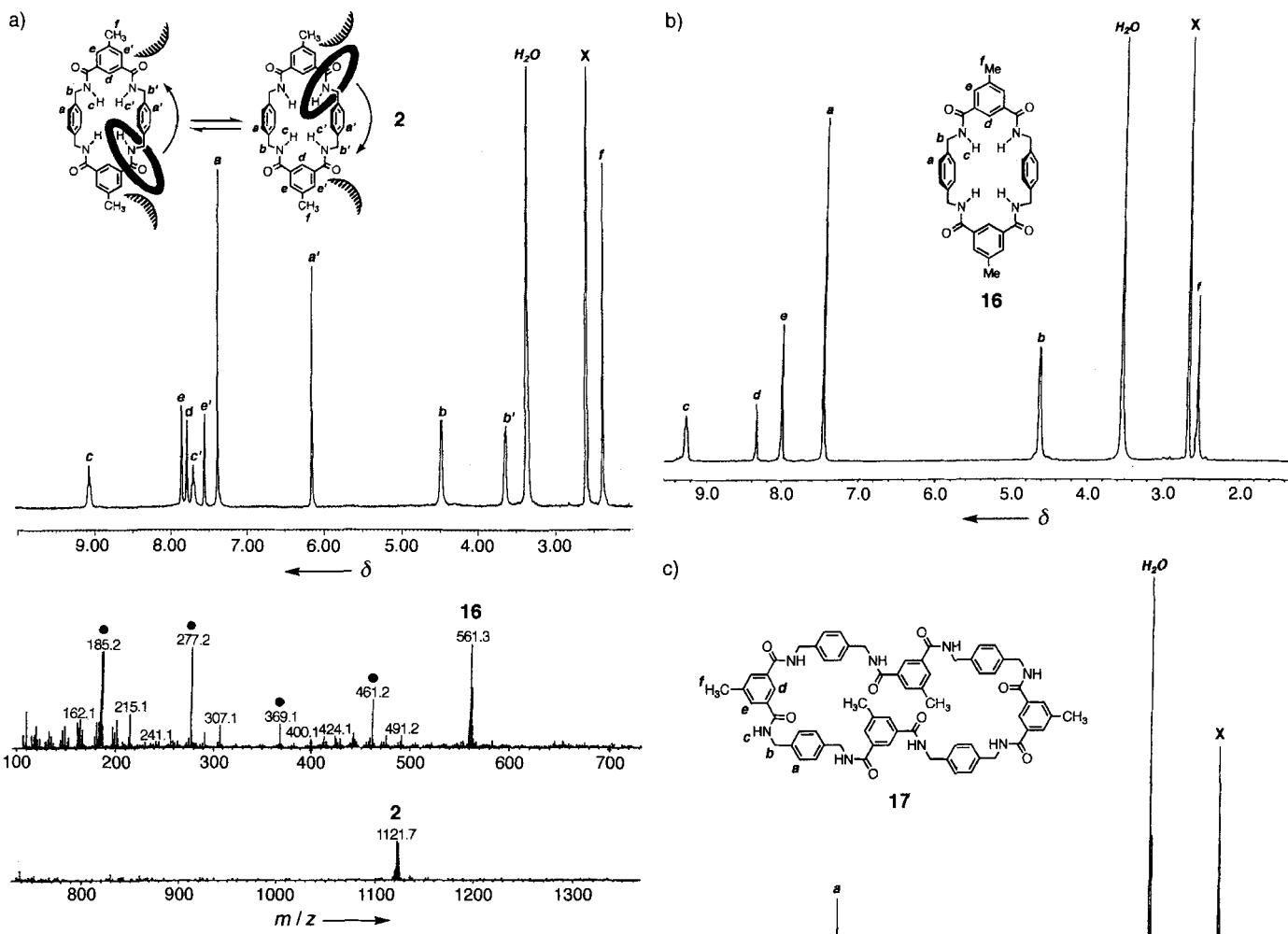


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren bei Raumtemperatur (300 MHz, $[D_6]DMSO$, X = Restlösungsmitittel) a) des Catenans 2 (mit FAB-Massenspektrum, ● = von der Matrix stammendes Signal), b) des (2+2)-Makrocyclus 16 und c) des (4+4)-Makrocyclus 17. In den Formeln von 2 ist links jeweils die „unberingte“ und rechts die „beringte“ Seite dargestellt. Die beiden Xylylen- und nicht die (5-Methylisophthaloyl)-Einheiten der konstituierenden Makrocyclen von 2 befinden sich, bezogen auf die NMR-Zeitskala, in verschiedenen chemischen Umgebungen. Kalottenmodelle zeigen, daß die Methylgruppen die Rotation der beiden Makrocyclen umeinander verhindern und so dieses Phänomen hervorrufen. Auch ein Erhitzen der Probe bewirkt keine Koaleszenz der Signale. Als Catenan ohne die Fähigkeit zur Rotation

läßt sich 2 auch als eine Art „cyclisches Rotaxan“ bezeichnen [12]. Überraschenderweise finden sich im Massenspektrum dennoch keine Fragmentierungssignale zwischen M und M/2.

Spaltung einer makrocyclischen Bindung im Spektrometer entflektet sich das Catenan unter Bildung von zwei Komponenten mit $m/z \leq M/2 + H$.

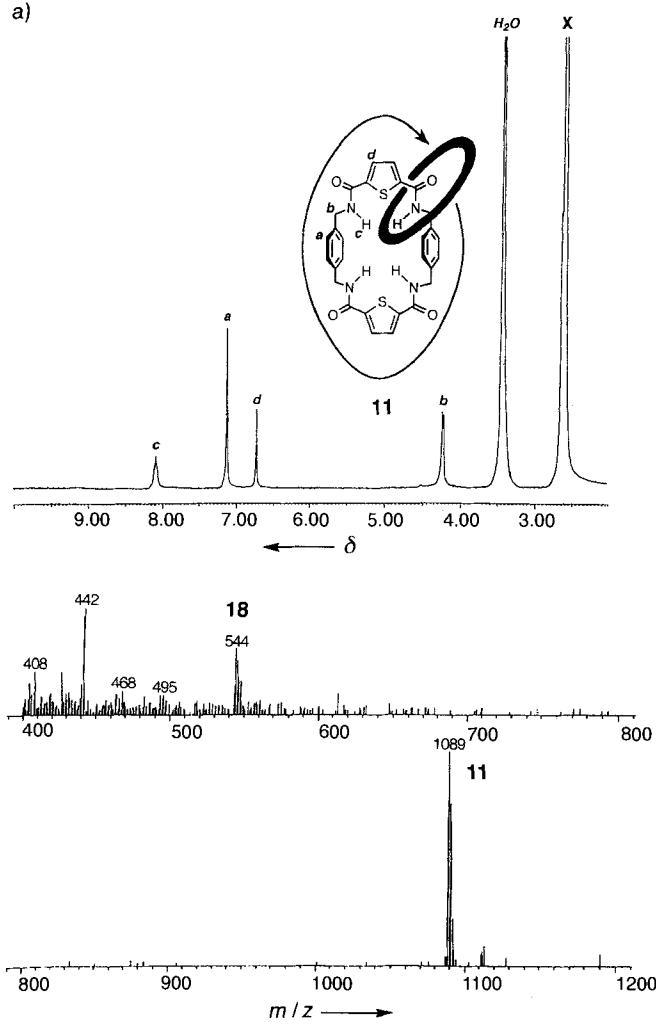
Der Selbstorganisationsprozeß toleriert eindeutig eine Reihe struktureller und funktioneller Variationen der Reaktanten (selbst die Catenanausbeuten sind bemerkenswert ähnlich). Die NMR-Spektren machen jedoch deutlich, daß die funktionellen und strukturellen Änderungen zu unterschiedlichem dynamischem und konformativem Verhalten der Catenane in Lösung führen.

Die Substituenten an den Isophthaloyl-Einheiten der Catenane 2–10, 14 und 15 verhindern das vollständige „Durchdrehen“ des einen Makrocyclus durch den anderen, so daß die beiden Seiten, d. h. die beiden *para*-Xylylen-Einheiten, eines jeden Makrocyclus in unterschiedlichen chemischen Umgebungen fixiert sind. Diese Reduktion der Symmetrie läßt sich am ¹H-NMR-Spektrum des Catenans 2 (Abb. 1a) ablesen, das zwei Signale für die meisten Protonen zeigt. Ausnahme sind die Protonen *d* und *f*, die auf der Achse liegen, die die „beringte“ und die „unberingte“ Hälfte eines Makrocyclus trennt. Die Hochfeldverschiebung der Signale der „beringten“ Hälfte eines Makro-

cyclus (gestrichene Buchstaben) wird durch den abschirmenden Effekt der aromatischen Ringe im „umringenden“ Makrocyclus verursacht. Im Gegensatz zum Catenan 2 führen die (2+2)- und (4+4)-Makrocyclen (16 bzw. 17) nur zu einfachen NMR-Spektren ohne Verdoppelung der Signalzahl. Selbst beim Abkühlen in $[D_4]Methanol$ bleiben die Spektren einfach. In der Tat sind die ¹H-NMR-Spektren der (2+2)- und (4+4)-Makrocyclen sehr ähnlich. Der deutlichste Unterschied in den chemischen Verschiebungen betrifft H-2 (*d*) der Isophthaloylringe, was auf die größere Flexibilität (offene und geschlossene Konformationen) des (4+4)-Makrocyclus zurückzuführen ist^[10].

Die Catenane 1, 11 und 13 mit unsubstituierten aromatischen Ringen als Dicarbonyl-Einheit rotieren bei Raumtemperatur in $[D_6]DMSO$ schnell auf der NMR-Zeitskala und ergeben so einfache, zeitgemittelte ¹H-NMR-Spektren. Das Catenan 11 beispielsweise liefert mit seinen 48 Wasserstoffatomen nur vier Signale (Abb. 2a). Für diese Fälle ähneln die ¹H-NMR-Spektren der Catenane denen der (2+2)- und (4+4)-Makrocyclen hinsichtlich der Zahl der Signale, doch sind, wie der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums von 11 mit dem des (2+2)-Makrocyclus

a)



b)

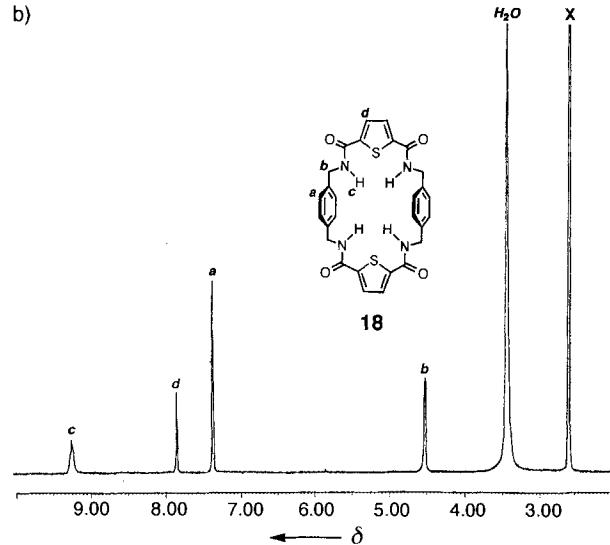


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren bei Raumtemperatur (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) a) des Catenans 11 (mit FAB-Massenspektrum) und b) des (2+2)-Makrocyclus 18.

18 (Abb. 2b) offenkundig macht, alle Catenan-Signale gegenüber den Signalen des Makrocyclus deutlich hochfeldverschoben, was wiederum auf den abschirmenden Effekt der aromatischen Ringe der schnell rotierenden Makrocyclen zurückzuführen ist. Auf diese Weise lassen sich insbesondere die (4+4)-Makro-

cyclen von ihren isomeren, schnell rotierenden (2+2+2+2)-Catenanen leicht unterscheiden.

Das Catenan 12 spielt insofern eine Sonderrolle, als das Durchdrehen des makrocyclischen Rings auf der NMR-Zeitskala langsam ist (und so ein Symmetric-vermindertes Spektrum verursacht, Abb. 3), obwohl die 1,3-Dicarbonyl-Einheit keine Substituenten aufweist. Weiterhin zeigt das ^1H -NMR-Spektrum, daß es die beiden Pyridin-Einheiten (obere und untere Hälften) eines jeden Makrocyclus sind, die in unterschiedlichen

a)

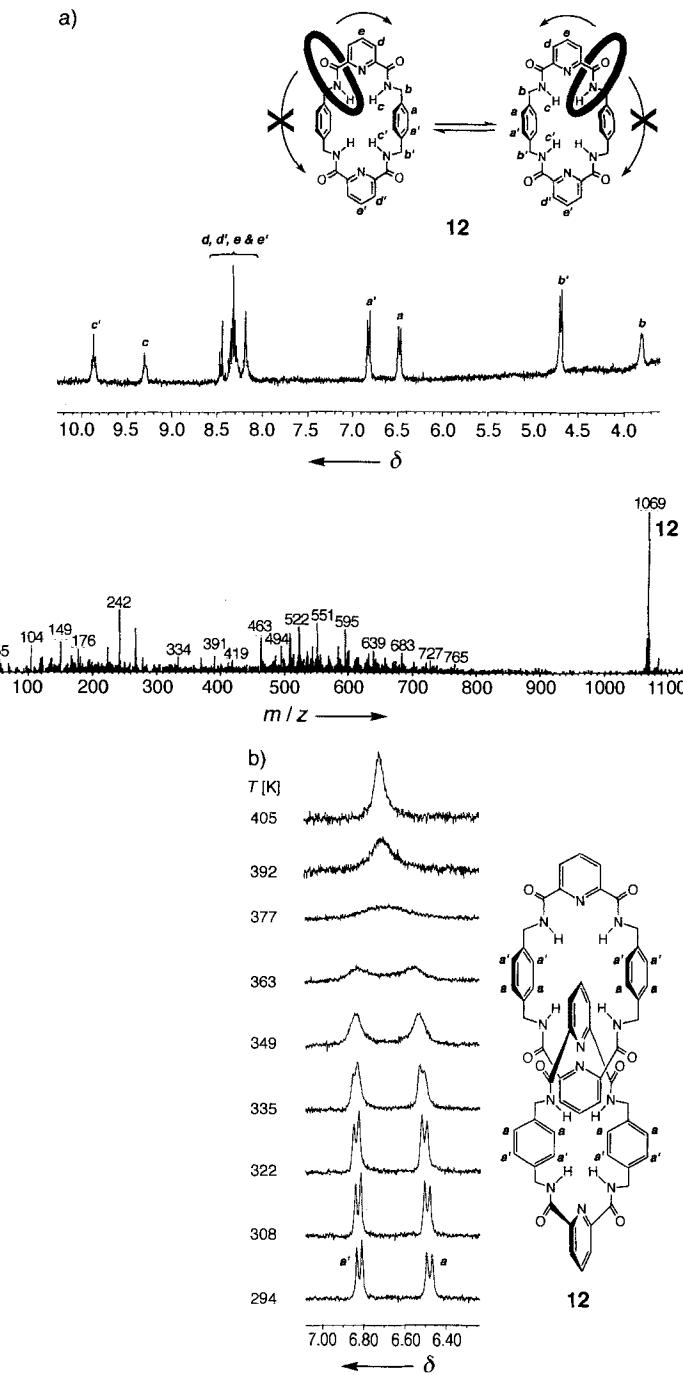


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) a) des Catenans 12 bei Raumtemperatur (mit FAB-Massenspektrum) und b) der Phenyl-Einheiten von 12 bei erhöhten Temperaturen. Die ungestrichenen Signale (insbesondere a, b, c) im ^1H -NMR-Spektrum sind bei Raumtemperatur verbreitert, da auch für die Passage des makrocyclischen Rings über die Pyridin-Einheit eine nicht zu vernachlässigende Energiebarriere existiert. In den Formeln von 12 in (a) ist oben jeweils der beringte und unten der unberingte Teil dargestellt.

Umgebungen liegen, wohingegen die einheitliche Gruppe von Signalen für die beiden *para*-Xylylen-Seiten der Makrocyclen (AA'BB'-System) dafür spricht, daß die beiden Seiten eines jeden Makrocyclus chemisch äquivalent sind. In diesem Catenan wandern die makrocyclischen Ringe auf der NMR-Zeitskala eindeutig nicht schnell über die Xylylen-Spacer, sondern sind effektiv an einer Pyridin-Einheit lokalisiert. Beim Erwärmen koaleszieren die gestrichenen und die ungestrichenen Phenyl-Signale (Abb. 3 b) in dem Maße, in dem sich das Durchdrehen der makrocyclischen Ringe auf der NMR-Zeitskala beschleunigt.

Ein Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren von **1** und **13** bei Raumtemperatur in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ belegt, daß diese Behinderung des Durchdrehens charakteristisch für **12** ist. Sie muß daher vollständig durch die elektronische Beschaffenheit der Pyridin-Einheit und nicht durch die sterischen Anforderungen der Catenan-Komponenten verursacht sein. Die Röntgenstrukturanalyse von **1** legt nahe, daß das Durchdrehen bei Benzylamid-Catenanen im wesentlichen durch die beiden Gruppen von intramolekularen, intermakrocyclischen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den *cisoiden* 1,3-Diamid-Wasserstoffatomen und den Amid-Carbonylgruppen behindert wird (Abb. 4). Selbst in ei-

Fehlen von guten Bindungsstellen für Carbonylgruppen in den Makrocyclen der Catenane **1**, **11** und **13** Voraussetzung für das ungehinderte und damit schnelle Durchdrehen.

Benzylamid-Catenane sind mit einer bemerkenswerten Vielfalt von Diamin- und Disäuredichlorid-Ausgangsmaterialien zugänglich. Ihre Rotationseigenschaften beruhen auf einem komplexen Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen, das sowohl elektronisch als auch sterisch gezielt beeinflußt werden kann. Diese faszinierenden Moleküle sind für die Konstruktion von bahnbrechenden molekularen Bauteilen im Nanometerbereich prädestiniert.

Experimentelles

Die optimalen Bedingungen für die Catenan-Bildungsreaktion, wie sie in Lit. [11] beschrieben sind, wurden durch systematische Variation der Konzentration der Reaktanten, des Lösungsmittels und der Temperatur herausgearbeitet. Die ideale Konzentration für die Catenanbildung ist ca. 0.02 M, in verdünnteren Lösungen nimmt der Anteil des (2+2)-Makrocyclus auf Kosten des [2]Catenans zu, während in konzentrierteren Lösungen vornehmlich polymeres Produkte entstehen. Nicht-aromatische, unpolare, etherartige und halogenierte Lösungsmittel (insbesondere Chloroform) zählen zu den geeigneten Lösungsmitteln für die Catenanbildung. In Toluol und Chlorbenzol sind die Ausbeuten im allgemeinen niedriger, was möglicherweise auf die Verminderung von π -Stapelwechselwirkungen zurückzuführen ist, die vermutlich eine unterstützende Rolle bei der Catenanbildung spielen. Polare Lösungsmittel wie Aceton, Dimethylformamid und Methanol verhindern die Catenanbildung durch Selbstorganisation fast vollständig, wohl wegen konkurrierender Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Lösungsmittelmolekülen und Catenan-Intermediaten. Eine Erniedrigung der Temperatur bei der Reaktion erhöht die Ausbeute an [2]Catenan nur bei sehr niedrigen Konzentrationen, bei denen die Löslichkeit der Intermediate und Produkte keine Rolle spielt. Bei einer Konzentration von 0.02 M scheint eine Temperatur von 298 K dem Optimum für die [2]Catenan-Bildung nahe zu kommen.

Eingegangen am 9. Januar 1995 [Z 7616]

Stichworte: Catenane · Makrocyclen · Selbstorganisation

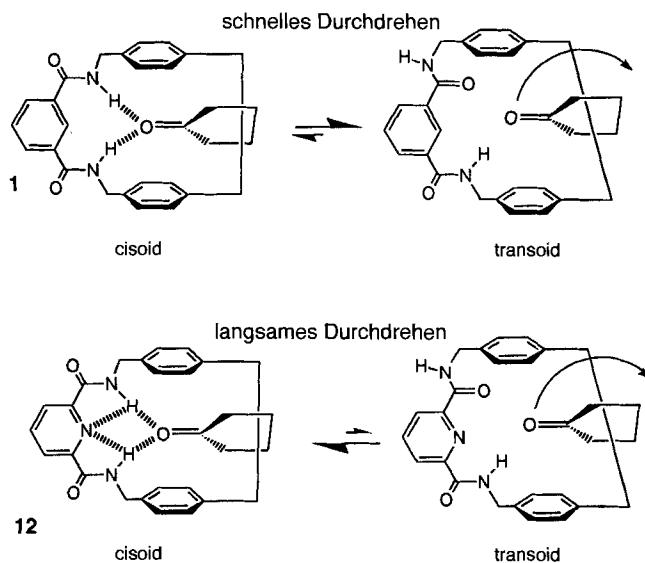


Abb. 4. Das Durchdrehen der Catenane erfordert das Aufbrechen und die anschließende Neubildung des intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerks zwischen den beiden makrocyclischen Bestandteilen. Die Rotation wird erleichtert, wenn die 1,3-Dicarbonyl-Funktionseinheit an einem Benzolring (z. B. **1**, oben) und nicht an einer Pyridin-Einheit (z. B. **12**, unten) gebunden ist. In der Konformation niedrigster Energie der Isophthaloyl-Gruppe ist die Diamid-Gruppierung nämlich *transoid* orientiert, wodurch die wasserstoffbrückengebundene Carbonylgruppe des anderen makrocyclischen Rings freigegeben wird. In der Konformation niedrigster Energie der Pyridin-Einheit von **12** dagegen ist die Diamid-Gruppierung *cisoid* orientiert. Ursache sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amid-Wasserstoffatomen und dem Pyridinstickstoff und/oder elektrostatische Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Pyridins und der Carbonylgruppe im Pyridin-2,6-dicarbonyl-System. Dies führt zur Bildung von starken, gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Ringen, die auf diese Weise fixiert werden und daher nicht umeinander rotieren können.

- [1] F. Vögtle, W. M. Müller, U. Müller, M. Bauer, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1356–1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1295–1297; T. Lu, L. Khang, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2542–2543.
- [2] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458, zit. Lit.
- [3] J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319–325, zit. Lit.
- [4] C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303–5311.
- [5] F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1619; S. Ottens-Hildebrandt, S. Meier, W. Schmidt, F. Vögtle, *ibid.* **1994**, *106*, 1818–1821, bzw. **1994**, *33*, 1767–1770.
- [6] M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *1163*–1165; M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4810–4823.
- [7] M. Momenteau, F. Le Bras, B. Looock, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3289–3292.
- [8] J.-G. M. Gruter, F. J. J. de Kanter, P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12179–12180.
- [9] M. Fujita, F. Ibuukuro, H. Hagiwara, K. Ogura, *Nature (London)* **1994**, *367*, 720–723.
- [10] C. A. Hunter, D. H. Purvis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 779–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 792–795.
- [11] A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1324–1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1209–1212.
- [12] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2257–2260.

nem Lösungsmittel wie DMSO, das Wasserstoffbrückenbindungen eingeht, ist das Durchdrehen des Catenans **12** bei Temperaturen unter 100 °C auf der NMR-Zeitskala langsam. Da die Catenane **13**, **1** und **11** dieses langsame Rotationsverhalten in DMSO nicht zeigen, kann es der größeren Neigung von Pyridin-2,6-dicarbamido-Einheiten zugeschrieben werden, eine *cisoid* Konformation einzunehmen, was Voraussetzung für eine starke Bindung zu einer Carbonylgruppe ist^[10]. Umgekehrt ist das