

## Supramolekulare „Gänseblümchenketten“\*\*

Peter R. Ashton, Ian Baxter, Stuart J. Cantrill, Matthew C. T. Fyfe, Peter T. Glink, J. Fraser Stoddart,\* Andrew J. P. White und David J. Williams\*

Der Reiz, den verkettete molekulare Aggregate und verflochtene Überstrukturen auf Chemiker ausüben, spiegelt sich in einer umfangreichen Literatur<sup>[1]</sup> über Konstruktion und Charakterisierung solcher Verbindungen wider. Eine aktuelle Entwicklung ist dabei die Konstruktion ineinander verwobener<sup>[2]</sup> Supramoleküle und supramolekularer linearer Anordnungen über die nichtkovalente Oligo- oder Polymerisation<sup>[3]</sup> selbstkomplementärer (plerotoper<sup>[4]</sup>) Monomerer. Ein vielversprechender Ansatz<sup>[5]</sup> ist ein plerotopes makrocyclisches Monomer, das sich über nichtkovalente Bindungen oligomerisieren oder polymerisieren lässt. Eine Bedingung dafür ist allerdings, daß sich die beiden komplementären Stellen des Monomers intermolekular<sup>[6]</sup> statt intramolekular<sup>[7]</sup> erkennen. Man muß also verhindern, daß das plerotope Monomer sich in den eigenen Schwanz beißt und dafür sorgen, daß es stattdessen eine „Gänseblümchenkette“<sup>[8]</sup> bildet (Abb. 1). Ist diese Hürde überwunden, muß das nächste

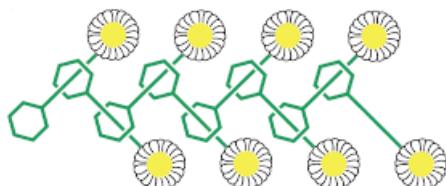
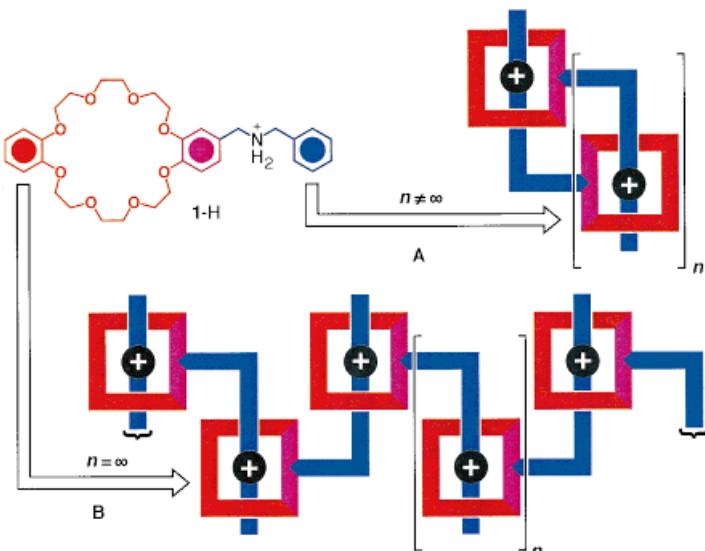


Abb. 1. Schematische Darstellung einer supramolekularen Gänseblümchenkette.

Problem angegangen werden: Entsteht aus dem selbstkomplementären Monomer durch Oligomerisation über nichtkovalente Bindungen ein supramolekularer, Gänseblümchenketten-artiger Makrocyclus – oder entsteht durch Polymerisation<sup>[2b]</sup> über nichtkovalente Bindungen eine offene, makromolekulare Gänseblümchenkette?

Molekülmodellen zufolge sollte **1-H<sup>+</sup>**, ein Derivat von Dibenzo[24]krone-8 (DB24C8), das eine sekundäre Dialkylammonium-Seitenkette<sup>[9]</sup> enthält, ein ideales plerotopes Monomer für erste Untersuchungen sein. Es stellte sich nun die Frage, ob die Selbstorganisation<sup>[10]</sup> von **1-H<sup>+</sup>** zu makrocyclischen supramolekularen Oligomeren oder aber zu acyclischen

supramolekularen Polymeren führen würde (Schema 1), d.h., ob sich das selbstkomplementäre Kation **1-H<sup>+</sup>** zu Supramolekülen<sup>[11]</sup> zusammenlagern würde oder zu supramolekularen linearen Anordnungen. Wir beschreiben hier die Synthese des



Schema 1. Schematische Darstellung der beiden möglichen Arten, wie aus dem plerotopen Kation **1-H<sup>+</sup>** selbstorganisierte Superarchitekturen entstehen können. A) Die supramolekulare Assoziation einer begrenzten Zahl **1-H<sup>+</sup>**-Monomerer zu einem Ring liefert oligomere supramolekulare Gänseblümchenketten-Makrocyclen. B) Die nichtkovalente Polymerisation einer unbegrenzten Zahl **1-H<sup>+</sup>**-Monomerer führt zu einer supramolekularen linearen Anordnung entsprechend einer makromolekularen Gänseblümchenkette.

Kations **1-H<sup>+</sup>** und seine Charakterisierung als dimerer supramolekularer Makrocyclus, die kleinstmögliche Gänseblümchenkette, und zwar massenspektrometrisch in der Gasphase und röntgenographisch im festen Zustand.

In Schema 2 ist die Synthese von **1-H<sup>+</sup>** gezeigt (Gegenion:  $\text{PF}_6^-$ ). Die hierfür benötigte Aldehyd-Vorstufe, (2-Formyl)di-benzo[24]krone-8 **2**, wurde mit einer Gesamtausbeute von 17% aus 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, Brenzcatechin und Triethylenglykolmonotosylat<sup>[12]</sup> erhalten. Die reduktive Aminierung von **2** mit Benzylamin lieferte **1**, das nach Protonierung mit Salzsäure und anschließendem Austausch des Chlorid-Gegenions gegen Hexafluorophosphat in **1-H·PF<sub>6</sub>** überführt wurde.

Das Flüssig-Sekundärionen(LSI)-Massenspektrum<sup>[13]</sup> von **1-H·PF<sub>6</sub>** enthält intensive Peaks bei  $m/z = 1281$  und  $1135$ , was einer Bildung von dimeren Supramolekülen in der Gasphase entspricht. Diese Peaks sprechen für die Aggregation zweier monomerer Einheiten; sie lassen sich den supramolekularen Ionen  $[(\mathbf{1}-\mathbf{H})_2(\text{PF}_6)]^+$  und  $[(\mathbf{1}-\mathbf{H})(\mathbf{1})]^+$  zuordnen. Interessanterweise ist der Peak bei  $m/z = 1135$  der Basispeak, seine Intensität ist ungefähr doppelt so hoch wie die des Peaks bei  $m/z = 568$ , der dem Ion  $[\mathbf{1}-\mathbf{H}]^+$  entsprechen könnte. Der Abstand der Isotopenpeaks zu diesem Peak beträgt jedoch 0.5 Masseneinheiten, was für ein doppelt geladenes Dimer in der Gasphase spricht,  $[(\mathbf{1}-\mathbf{H})_2]^{2+}$ . Daß außerdem das Massenspektrum keine höheren Oligomere enthält, weist auf die Stabilität des Dimers in der Gasphase hin.<sup>[14]</sup>

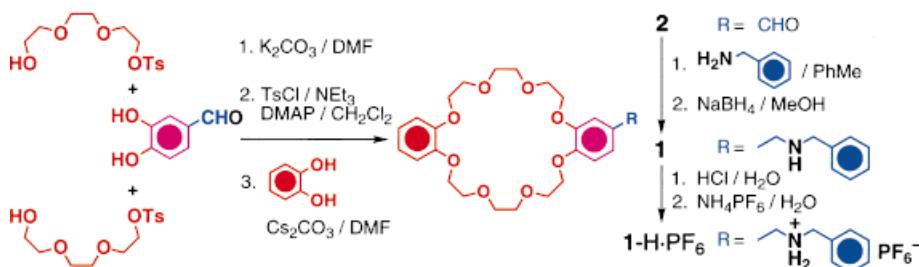
[\*] Prof. J. F. Stoddart

Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California, Los Angeles, CA 90095 (USA)  
Fax: (+1) 310-206-1843  
E-mail: stoddart@chem.ucla.edu

Prof. D. J. Williams, Dr. I. Baxter, Dr. A. J. P. White  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
South Kensington, London, SW7 2AY (Großbritannien)  
Fax: (+44) 171-594-5804

P. R. Ashton, S. J. Cantrill, Dr. M. C. T. Fyfe, Dr. P. T. Glink  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde in Großbritannien vom Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.



Schema 2. Synthese des plerotopen Salzes  $\mathbf{1}\text{-H}\cdot\text{PF}_6^-$ . Ts = *p*-Toluolsulfonyl, DMAP = 4-Dimethylaminopyridin.

In Übereinstimmung mit den LSIMS-Messungen ergab die Röntgenstrukturanalyse<sup>[15]</sup> von  $\mathbf{1}\text{-H}\cdot\text{O}_2\text{CCF}_3$  (Abb. 2) die

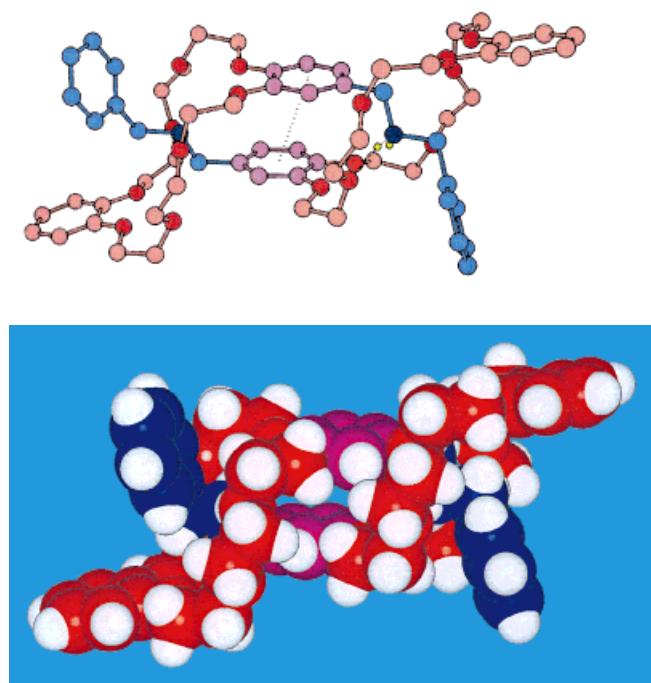


Abb. 2. Struktur von  $[(1\text{-H})_2]^{2+}$  im Kristall. Dieses Supermolekül lässt sich als  $[c2]\text{Gänseblümchenkette}$ <sup>[8]</sup> klassifizieren ( $c$  steht für *cyclisch*, die Zahl (2) steht für die Anzahl der Kettenglieder). Oben: Kugel-Stab-Modell. Unten: Kalottenmodell. Blau: Sekundäre Dialkylammonium-Seitenarme; fuchsinrot: Brenzcatechin-Ringe mit Seitenarmen; rot: makrocyclische Polyether und unsubstituierte Brenzcatechin-Ringe.

Bildung eines Gänseblümchenketten-artigen,  $C_2$ -symmetrischen<sup>[16]</sup> Supermakrocyclus aus zwei Komponenten; dabei sind die Seitenarme mit den  $\text{NH}_2^+$ -Gruppen jeweils durch die komplementäre Erkennungsstelle der anderen DB24C8-Komponente gefädelt. Dieses Supermolekül wird durch eine Kombination intermolekularer Wechselwirkungen stabilisiert: durch  $\pi\cdots\pi$ -Stapelung zwischen den  $\text{NH}_2^+$ -Gruppen tragenden Brenzcatechinringen (Abstand zwischen den Ringebenen 3.36, zwischen den Ringmitten 3.55 Å) und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem H-Atom der  $\text{NH}_2^+$ -Gruppe in beiden DB24C8-Komponenten und einem Polyether-O-Atom der jeweils komplementären DB24C8-Komponente (die  $[\text{N}^+\cdots\text{O}]$ - und  $[\text{H}\cdots\text{O}]$ -Abstände betragen 2.91 bzw. 2.02 Å, der  $[\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}]$ -Winkel 170°).

Die Packung der Supermoleküle (Abb. 3) gleicht einer mosaikartigen Schicht aus enantiomeren Dimerpaaren,  $[(1\text{-H})_2]^{2+}$ . Diese supramolekulare Schicht organisiert sich in einer Richtung durch Ring-über-Ring- $\pi$ -Stapelungen der endständigen Phenylringe jedes Monomers (Abstand zwischen den Ringebenen 3.62, zwischen den Ringmitten 3.73 Å) und Kanten-Flächen-Wechselwirkungen dieser endständigen Ringpaare mit den unmittelbar benachbarten unsubstituierten Brenzcatechinringen der nächsten Dimerpaare (Abstand zwischen den Ringmitten 5.06 Å, wobei die Ringe zueinander in einem Winkel von 83° geneigt sind). Benachbarte Reihen von Supermolekülen sind so angeordnet, daß  $\text{OCH}_2$ -Wasserstoffatome in den Polyetherbrücken der einen  $\pi$ -Stapelreihe von oben und unten in die  $\pi$ -Ringebenen bereits  $\pi\cdots\pi$ -gestapelter substituierter Brenzcatechinringe jedes Dimers gerichtet sind ( $[\text{H}\cdots\pi]$ -Abstand 2.69 Å,  $[\text{C}-\text{H}\cdots\pi]$ -Winkel 161°). Zwischen den Schichten sind Kanäle, die mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ -Gegenionen und  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Molekülen besetzt sind.

nachbarten unsubstituierten Brenzcatechinringen der nächsten Dimerpaare (Abstand zwischen den Ringmitten 5.06 Å, wobei die Ringe zueinander in einem Winkel von 83° geneigt sind). Benachbarte Reihen von Supermolekülen sind so angeordnet, daß  $\text{OCH}_2$ -Wasserstoffatome in den Polyetherbrücken der einen  $\pi$ -Stapelreihe von oben und unten in die  $\pi$ -Ringebenen bereits  $\pi\cdots\pi$ -gestapelter substituierter Brenzcatechinringe jedes Dimers gerichtet sind ( $[\text{H}\cdots\pi]$ -Abstand 2.69 Å,  $[\text{C}-\text{H}\cdots\pi]$ -Winkel 161°). Zwischen den Schichten sind Kanäle, die mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ -Gegenionen und  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Molekülen besetzt sind.

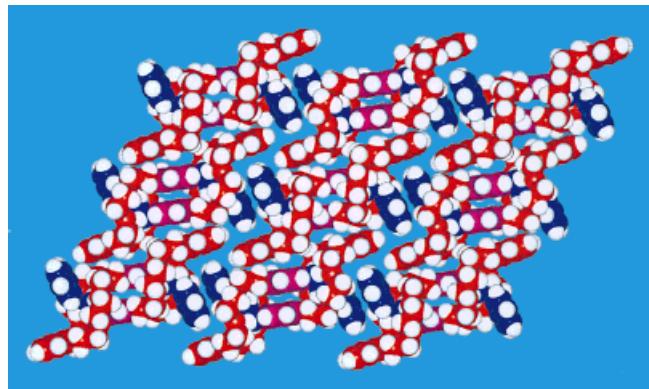


Abb. 3. Kalottenmodell der mosaikartigen Schicht aus enantiomeren  $[(1\text{-H})_2]^{2+}$ -Supermolekülen.

Die Selbstorganisation der endlichen  $[c2]\text{Gänseblümchenkette}$   $[(1\text{-H})_2]^{2+}$  lässt erkennen<sup>[18]</sup>, daß es bei der thermodynamisch kontrollierten Synthese nichtkovalent gebundener Aggregate extrem schwierig ist, die zur Bildung unendlich langer supramolekularer linearer Anordnungen notwendigen Enthalpie- und Entropiebeiträge aufzubringen. Dennoch ist diese Arbeit ein erster Schritt auf dem Weg zu einer neuen Klasse von molekularen und supramolekularen Polymeren. Zum Beispiel kann man sich vorstellen, daß funktionalisierte  $[c2]\text{Gänseblümchenketten}$  als Überstrukturen mit bifunktionalen Spacern Polykondensations eingehen, wodurch neue, mechanisch ineinander verkettete molekulare Polymere entstehen.<sup>[19]</sup> Außerdem könnte man sich die substituierte Brenzcatechin-Einheit des  $\mathbf{1}\text{-H}^+$ -Ions, die im Supermolekül  $[(1\text{-H})_2]^{2+}$  an der stabilisierenden  $\pi\cdots\pi$ -Stapel-Wechselwirkung beteiligt ist (siehe oben), durch eine raumerfüllende, sterisch anspruchsvolle Einheit ersetzt denken, die keine  $\pi\cdots\pi$ -Stapel-

Wechselwirkungen eingehen kann; so könnte möglicherweise die supramolekulare Synthese einer acyclischen  $[\alpha\infty]$ -Gänseblümchenkette als supramolekulares Polymer aus  $\infty$ -Monomeren gelingen. Die „Zustöpselung“<sup>[20]</sup> solcher Spezies könnte möglicherweise letztlich zu mechanisch verketteten Polymeren<sup>[19]</sup> führen, nämlich zu makromolekularen Gänseblümchenketten.

## Experimentelles

**2:** Die Reaktion von 3,4-Bis[2-(2-(2-p-Toluolsulfonyloxy)ethoxy)ethoxy]benzaldehyd<sup>[21]</sup> (8.43 g, 11.9 mmol) mit Brenzcatechin (1.31 g, 11.9 mmol) in Gegenwart von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (19.30 g, 59.3 mmol) bei 100°C in DMF (700 mL) lieferte nach üblicher Aufarbeitung durch Extraktion mit PhMe und 1M HCl ein Rohprodukt, das chromatographisch gereinigt wurde ( $\text{SiO}_2$ ; Gradienten-Elution mit  $\text{EtOAc}/\text{MeOH}$ , 100/0 → 95/5). Nach dem Umkristallisieren aus  $\text{EtOAc}/\text{nC}_6\text{H}_{14}$  erhielt man **2** als farblosen Feststoff (2.31 g, 41%). Schmp.: 105–107°C;  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):  $\delta$  = 3.82–3.85 (m, 8H), 3.89–3.97 (m, 8H), 4.12–4.24 (m, 8H), 6.83–6.90 (m, 4H), 6.93 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 7.37 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1H), 7.42 (dd,  $J$  = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 9.81 (s, 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):  $\delta$  = 69.4, 69.5, 69.7, 70.0, 71.3, 71.4, 71.5, 111.1, 111.9, 114.0, 121.4, 126.8, 130.2, 148.9, 149.2, 154.3, 190.9; MS (LSI):  $m/z$ : 477 [ $M+\text{H}]^+$ ; ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_9$  (476.5): C 63.01, H 6.77; gef.: C 63.12, H 6.54.

**1-H·PF<sub>6</sub>:** Die reduktive Aminierung von **2** (1.50 g, 3.2 mmol) mit  $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$  (0.34 g, 3.2 mmol) in der üblichen Weise<sup>[2b, 8]</sup> lieferte das Amin **1** (1.42 g, 79%) als ein hellgelbes Öl [ $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):  $\delta$  = 3.71 (s, 2H), 3.77 (s, 2H), 3.82 (s, 8H), 3.88–3.93 (m, 8H), 4.11–4.17 (m, 8H), 6.78–6.91 (m, 5H), 7.20–7.34 (m, 7H)]. Die Reaktion von **1** (0.47 g, 0.8 mmol) mit 5M HCl (50 mL) nach einer Standardvorschrift<sup>[9]</sup> führte nach Austausch des Gegenions gegen  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zu **1-H·PF<sub>6</sub>** (0.55 g, 93%) als farbloses Pulver. Schmp.: > 210°C (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 20°C):  $\delta$  = 3.68 (s, 8H), 3.74–3.83 (m, 8H), 4.04–4.16 (m, 12H), 6.86–6.99 (m, 4H), 7.02 (s, 2H), 7.13 (s, 1H), 7.47 (br.s, 5H), 9.09 (br.s, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 20°C):  $\delta$  = 49.9, 50.0, 68.7, 69.0, 69.1, 70.4, 113.5, 114.0, 115.4, 121.1, 123.0, 124.2, 128.7, 129.0, 129.9, 132.0, 148.2, 148.4, 148.9; MS (LSI):  $m/z$ : 1135 [ $2\text{M} - \text{HPF}_6 - \text{PF}_6$ ] $^+$ ; ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{NO}_8\text{P}$  (713.6): C 53.86, H 5.93, N 1.96; gef.: C 53.60, H 5.84, N 2.05.

Ein eingegangen am 29. Dezember 1997 [Z11292]

**Stichwörter:** Kronenverbindungen • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie • Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, 1971; b) J. C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131–162; c) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725–2828; d) R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 966–980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 930–944.
- [2] a) P. R. Ashton, A. N. Collins, M. C. T. Fyfe, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 760–763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 735–739; b) P. R. Ashton, M. C. T. Fyfe, S. K. Hickingbottom, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 577–589.
- [3] a) J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 69, 1–17; b) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37–44.
- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995, S. 161–165.
- [5] D. B. Amabilino, I. W. Parsons, J. F. Stoddart, *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2, 146–152.
- [6] a) J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2954–2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35,

2782–2785; b) A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, A. Chiesa-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1996**, 119–120; c) M. Dimitrius, A. Terzius, A. W. Coleman, C. de Rango, *Carbohydr. Res.* **1996**, 282, 125–135; d) M. Asakawa, P. R. Ashton, C. L. Brown, M. C. T. Fyfe, S. Menzer, D. Pasini, C. Scheuer, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1136–1150.

- [7] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philip, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 152–170.

[8] Der Ausdruck „daisy chain“ (Gänseblümchenkette) ist in *Webster's Third New International Dictionary* (Hrsg.: P. Babcock-Gove), Merriam-Webster, Springfield (MA), USA, 1993, definiert: „...a string of daisies with stems linked to form a chain, ... such a chain carried by chosen students at a class day or other celebration in some women's colleges.“ Eine Gänseblümchenkette kann acyclisch [a], also linear sein (siehe Abb. 1), oder cyclisch [c], falls die beiden Enden miteinander verknüpft sind; eine [c]Gänseblümchenkette hat demnach Ähnlichkeit mit einer Halskette. Auf den molekularen Bereich übertragen hat eine [a]Gänseblümchenkette ein zueinander passendes Paar freier, komplementärer Stellen; in der [c]Gänseblümchenkette hingegen haben all die zueinander passenden Stellen unter Bildung der höchstmöglichen Zahl koordinativer Bindungen zusammengefunden (siehe Lit.<sup>[4]</sup>, S. 182–183), wobei die beiden freien, zueinander komplementären Stellen an den beiden Enden der wachsenden Polymerkette in der ursprünglichen [a]Gänseblümchenkette den Ring schließen.

- [9] P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 709–728.

[10] a) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229–2260; b) D. Philip, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154–1196; c) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1647–1668; d) B. Linton, A. D. Hamilton, *ibid.* **1997**, 97, 1669–1680.

- [11] M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 393–401.

[12] L. Börjesson, C. J. Welch, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1991**, 45, 621–626.

[13] Das Spektrum wurde mit einem VG-Zabspec-Massenspektrometer aufgenommen (Positiv-Ionen-Modus mit einer Abtastgeschwindigkeit von 10 s pro Dekade); Cäsium-Ionenquelle, *m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix.

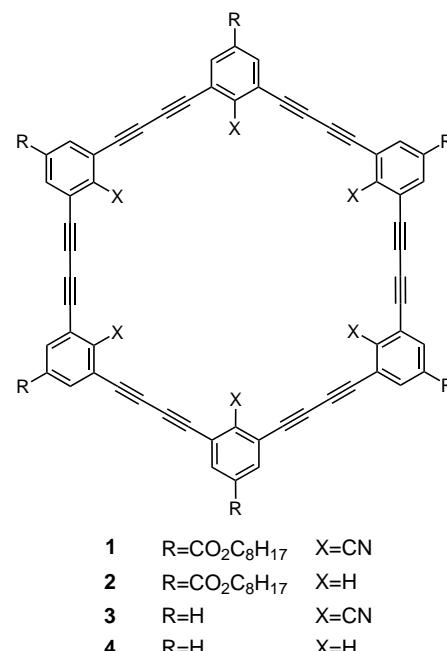
[14] Das Verhalten von **1-H·PF<sub>6</sub>** in Lösung ist allerdings komplizierter als in der Gasphase. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1-H·PF<sub>6</sub>** (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$  mit einem Tropfen  $\text{D}_2\text{O}$ , 0°C) war äußerst kompliziert, da zahlreiche Aggregations/Deaggregationsreaktionen gleichzeitig ablaufen. Bei einer sukzessiven Erhöhung der Temperatur auf 80°C wurde das Spektrum allmählich einfacher. Dies deutet auf freies **1-H<sup>+</sup>** hin, das überhaupt nicht mehr assoziiert ist. Auch in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , einem Lösungsmittel, das sehr zur Bildung von H-Brücken mit sekundären Dialkylammonium-Ionen neigt<sup>[9]</sup> und folglich auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen **1-H<sup>+</sup>**-Ionen unterdrückt, erhält man ein einfaches  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

[15] Das Salz **1-H·O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>** wurde durch die Reaktion von **1** mit einem Überschuss an  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und nachfolgende Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck hergestellt. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhielt man, indem man eine Lösung des Salzes in  $\text{EtOAc}/\text{nC}_6\text{H}_{14}/\text{MeCN}$  bei 20°C ca. 1 d aufbewahrte. Kristallstrukturanalyse:  $[\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{NO}_8][\text{O}_2\text{CCF}_3] \cdot \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ :  $M_r$  = 795.7, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a$  = 22.936(4),  $b$  = 23.249(3),  $c$  = 15.393(3) Å,  $\beta$  = 112.14(1)°,  $V$  = 7603(2) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.39 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 1.22 cm<sup>-1</sup>,  $F(000)$  = 3328. Kristallabmessungen: 0.33 × 0.33 × 0.80 mm (Nadeln), Siemens-P4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan-Modus,  $T$  = 203 K. Von 6449 gemessenen unabhängigen Reflexen ( $2\theta \leq 50^\circ$ ) erfüllten 2715 die Bedingung  $I_0 > 2\sigma(I_0)$  und wurden als beobachtet eingestuft. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, und der größte Anteil der Nicht-Wasserstoffatome wurde anisotrop verfeinert. Die Positionen der  $\text{NH}_2^+$ -Wasserstoffatome wurden anhand einer  $\Delta F$ -Karte lokalisiert und unter Berücksichtigung der Begrenzung des NH-Abstandes isotrop verfeinert. Die übrigen H-Atome wurden auf berechnete Positionen gesetzt und mit zugewiesenen, isotropen, thermischen Parametern  $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  nach

dem Reiter-Modell behandelt. Die Verfeinerung gegen  $F^2$  nach der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode lieferte  $R_1 = 0.092$  und  $wR_2 = 0.222$ . Die Berechnungen wurden mit dem Programm paket SHELXTL 5.03 durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100961“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [16] Interessanterweise führt hier die Wechselwirkung zwischen zwei achiralen  $\mathbf{1}\text{-H}^+$ -Ionen zu einem dissymmetrischen, chiralen Assoziat, so daß ein Enantiomerenpaar von supramolekularen,  $C_2$ -symmetrischen Stereoisomeren entsteht. Dies liegt daran, daß die enantiotopen Flächen der miteinander wechselwirkenden  $\mathbf{1}\text{-H}^+$ -Ionen die gleiche Prochiralität aufweisen. Man kann diesen Fall aber auch von einem anderen Standpunkt aus betrachten: Ein einziges diastereoisomeres „meso“-supramolekulares Stereoisomer – mit  $C_i$ -Symmetrie – hätte sich bilden müssen, wenn die beiden miteinander wechselwirkenden Flächen einzelner  $\mathbf{1}\text{-H}^+$ -Ionen bei der Kristallisation unterschiedliche Prochiralität behalten hätten. Mit anderen Worten: Die Dimerisierung von  $\mathbf{1}\text{-H}^+$  erfolgt diastereoselektiv, zumindest wenn damit der Übergang zum festen Zustand verbunden ist, wobei sich ein racemisches Gemisch supramolekularer,  $C_2$ -symmetrischer Stereoisomere bildet.
- [17] P. R. Ashton, C. G. Claessens, W. Hayes, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1994–1997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1862–1865.
- [18] a) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394–5398; b) P. R. Ashton, A. N. Collins, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 59–62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 59–62; c) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *ibid.* **1997**, *109*, 1508–1510 bzw. **1997**, *36*, 1440–1442.
- [19] S. Menzer, A. J. P. White, D. J. Williams, M. Belohradsky, C. Hamers, F. M. Raymo, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Macromolecules* **1998**, *31*, 295–307, zit. Lit.
- [20] P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 729–736.
- [21] S. J. Cantrill, MPhil-Dissertation, Universität Birmingham (Großbritannien), **1997**.

schaften können durch die Ringgröße, die Form der Makrocyclen und durch Variation der inneren oder peripheren Substituenten am Gerüst des Makrocyclus maßgeschneidert werden. Wir beschäftigen uns mit Diethinylbenzol-Makrocyclen (DBMs)<sup>[3]</sup> und stellen hier die Synthese und das ungewöhnliche Assoziationsverhalten des hexameren DBMs **1** vor, in dem Cyangruppen in das Innere des Makrocyclus



ragen. **1** ist zu Cyansphäranden homolog, die Metallkationen binden können.<sup>[4]</sup> Wir erwarten, daß im Innern von **1** – im Gegensatz zu den Cyansphäranden – durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen oder durch Wasserstoffbrückenbindungen auch relativ große Moleküle gebunden werden können, da **1** einen wohldefinierten Hohlraum von ca. 7 Å Durchmesser hat, in den die Cyangruppen zeigen. Da Substituenten an aromatischen Ringen die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen beeinflussen können,<sup>[5]</sup> ist es zudem interessant, den Effekt der Cyangruppen auf die Selbstassoziation des Makrocyclus zu untersuchen. Es stellte sich heraus, daß **1** ein ungewöhnliches und neuartiges Assoziationsverhalten zeigt: Es bildet mit der zu **1** analogen Verbindung **2** Heteroaggregate und mit organischen Kationen Wirt-Gast-Komplexe der Zusammensetzung 2:1.

Die Synthese von **1** erfolgte durch intramolekularen Ringschluß aus der offenkettigen Vorstufe **7**, die durch Heterokupplung der Dimereinheiten **5** und **6** erhalten wurde (Schema 1).<sup>[6]</sup> In ähnlicher Weise wurde das Hexamer **2** ohne Cyangruppen hergestellt.<sup>[7]</sup>

In einer Selbstassoziation bildet **2** in  $CDCl_3$  ein Dimer mit  $\Delta G = -3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  bei 293 K.<sup>[7]</sup> Dagegen sind im gleichen Lösungsmittel die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen von **1** selbst über den großen Konzentrationsbereich von  $8.9 \times 10^{-5}$  bis  $9.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  nicht von der Konzentration abhängig, was darauf hindeutet, daß **1** nicht selbstassoziiert. Wir führen dies auf die elektrostatische Abstoßung zwischen den Stickstoffatomen und auf die Nichtplanarität des makrocyclischen Gerüsts von **1**<sup>[8]</sup> zurück.

## Synthese und Assoziationsverhalten von [4.4.4.4.4.4]Metacyclophandodecain-Derivaten mit Bindungsstellen innerhalb des Makrocyclus

Yoshito Tobe,\* Naoto Utsumi, Atsushi Nagano und Koichiro Naemura

Vor wenigen Jahren berichteten Moore et al. über die bemerkenswerten Selbstorganisationsprozesse durch  $\pi$ - $\pi$ -Stackelwechselwirkungen bei Phenylacetylen-Makrocyclen (PAMs).<sup>[1]</sup> Höger und Mitarbeiter beschrieben die Fähigkeit eines makrocyclischen Metaparacyclophans, ein großes Amin-Gastmolekül zu binden.<sup>[2]</sup> Diese auf schwachen intermolekularen Wechselwirkungen beruhenden Bindungseigen-

[\*] Prof. Dr. Y. Tobe, N. Utsumi, A. Nagano, Prof. Dr. K. Naemura  
Department of Chemistry,  
Faculty of Engineering Science, Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)  
Fax: (+81) 6-850-6229  
E-mail: tobe@chem.es.osaka-u.ac.jp