

Supramolekulare „Gänseblümchenkett“**

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^[1] über Konstruktion und Charakterisierung solcher Verbindungen wider. Eine aktuelle Entwicklung ist dabei die Konstruktion ineinander verwobener^[2] Supermoleküle und supramolekularer linearer Anordnungen über die nichtkovalente Oligo- oder Polymerisation^[3] selbstkomplementärer (plerotoper^[4]) Monomere. Ein vielversprechender Ansatz^[5] 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^[6] statt intramolekular^[7] erkennen. Man muß also verhindern, daß das plerotope Monomer sich in den eigenen Schwanz beißt und dafür sorgen, daß es stattdessen eine „Gänseblümchenkette“^[8] bildet (Abb. 1). Ist diese Hürde überwunden, muß das nächste

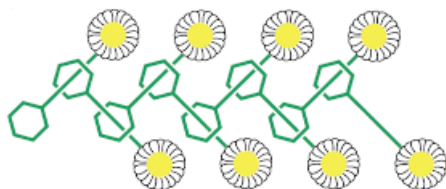
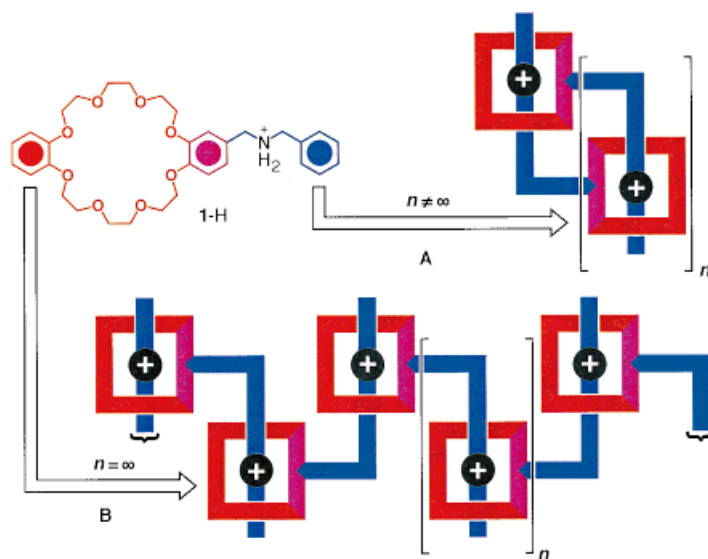


Abb. 1. Schematische Darstellung einer supramolekularen Gänseblümchenkette.

Problem angegangen werden: Entsteht aus dem selbstkomplementären Monomer durch Oligomerisation über nichtkovalente Bindungen ein supramolekularer, Gänseblümchenkettentypiger Makrocyclus – oder entsteht durch Polymerisation^[2b] über nichtkovalente Bindungen eine offene, makromolekulare Gänseblümchenkette?

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

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



Schema 1. Schematische Darstellung der beiden möglichen Arten, wie aus dem plerotypen Kation 1-H^+ selbstorganisierte Superarchitekturen entstehen können. A) Die supramolekulare Assoziation einer begrenzten Zahl 1-H^+ -Monomere zu einem Ring liefert oligomere supramolekulare Gänseblümchenkettentypige Makrocyclen. B) Die nichtkovalente Polymerisation einer unbegrenzten Zahl 1-H^+ -Monomere führt zu einer supramolekularen linearen Anordnung entsprechend einer makromolekularen Gänseblümchenkette.

Kationen 1-H^+ 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^+ gezeigt (Gegenion: PF_6^-). Die hierfür benötigte Aldehyd-Vorstufe, (2-Formyl)dibenzo[24]krone-8 **2**, wurde mit einer Gesamtausbeute von 17 % aus 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, Brenzcatechin und Triethylenglykolmonotosylat^[12] erhalten. Die reduktive Aminierung von **2** mit Benzylamin lieferte **1**, das nach Protonierung mit Salzsäure und anschließendem Austausch des Chlorid-Gegenions gegen Hexafluorophosphat in $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$ überführt wurde.

Das Flüssig-Sekundärionen (LSI)-Massenspektrum^[13] von $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$ enthält intensive Peaks bei $m/z = 1281$ und 1135 , was einer Bildung von dimeren Supermolekülen in der Gasphase entspricht. Diese Peaks sprechen für die Aggregation zweier monomerer Einheiten; sie lassen sich den supramolekularen Ionen $[(1\text{-H})_2(\text{PF}_6)]^+$ und $[(1\text{-H})(1)]^+$ 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 $[1\text{-H}]^+$ entsprechen könnte. Der Abstand der Isotopenpeaks zu diesem Peak beträgt jedoch 0.5 Masseneinheiten, was für ein doppelt geladenes Dimer in der Gasphase spricht, $[(1\text{-H})_2]^{2+}$. Daß außerdem das Massenspektrum keine höheren Oligomere enthält, weist auf die Stabilität des Dimers in der Gasphase hin.^[14]

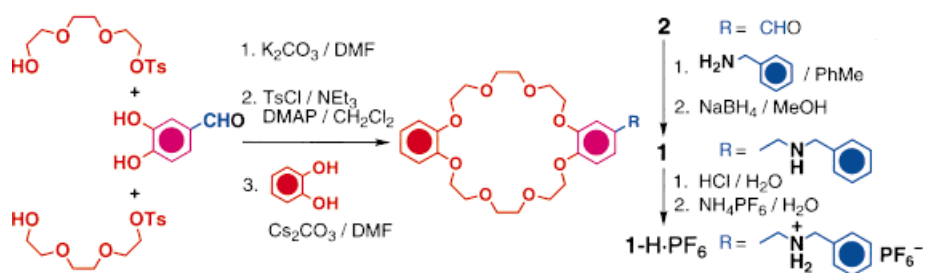
[*] Prof. J. F. Stoddart

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 B152TT (Großbritannien)

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



Schema 2. Synthese des plerotopten Salzes $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$. Ts = *p*-Toluolsulfonyl, DMAP = 4-Dimethylamino-pyridin.

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

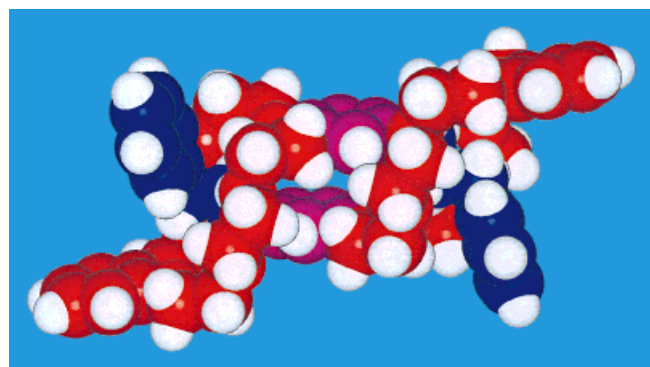
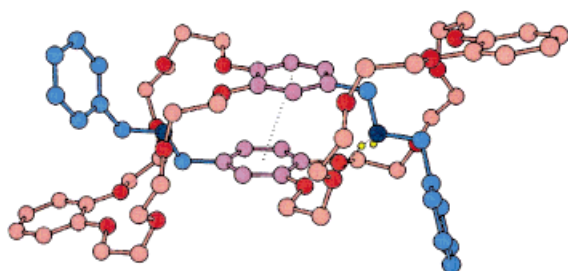


Abb. 2. Struktur von $[(1\text{-H})_2]^{2+}$ im Kristall. Dieses Supermolekül läßt sich als $[c2]$ Gänseblümchenkette^[8] klassifizieren (*c* steht für *cyclisch*, die Zahl (2) steht für die Anzahl der Kettenglieder). Oben: Kugel-Stab-Modell. Unten: Kalottenmodell. Blau: Sekundäre Dialkylammonium-Seitenarme;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

Bildung eines Gänseblümchenkettens-artigen, C_2 -symmetrischen^[16] Supermakrocyclus aus zwei Komponenten; dabei sind die Seitenarme mit den NH_2^+ -Gruppen jeweils durch die komplementäre Erkennungsstelle der anderen DB24C8-Komponente gefädelt. Dieses Supermolekül wird durch eine Kombination intermolekularer Wechselwirkungen stabilisiert: durch π - π -Stapelung zwischen den die NH_2^+ -Gruppen tragenden Brenzcatechinringen (Abstand zwischen den Ringebenen 3.36, zwischen den Ringmitten 3.55 Å) und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem H-Atom der 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^[17] Schicht aus enantiomeren Dimerpaaren, $[(1\text{-H})_2]^{2+}$. Diese supramolekulare Schicht organisiert sich in einer Richtung durch Ring-über-Ring- π -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 be-

nachbarten unsubstituierten Brenzcatechinringe 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 OCH_2 -Wasserstoffatompaare in den Polyetherbrücken der einen π -Stapelreihe von oben und unten in die π -Ringebenen bereits π - π -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 CF_3CO_2^- -Gegenionen und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Molekülen besetzt sind.

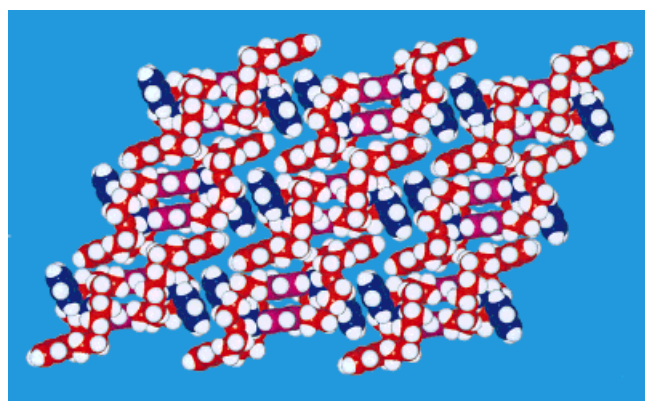


Abb. 3. Kalottenmodell der mosaikartigen Schicht aus enantiomeren $[(1\text{-H})_2]^{2+}$ -Supermolekülen.

Die Selbstorganisation der endlichen $[c2]$ Gänseblümchenkette $[(1\text{-H})_2]^{2+}$ läßt erkennen^[18], 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 $[c2]$ Gänseblümchenkettens als Überstrukturen mit bifunktionellen Spacern Polykondensationen eingehen, wodurch neue, mechanisch ineinander verkettete molekulare Polymere entstehen.^[19] Außerdem könnte man sich die substituierte Brenzcatechineinheit des 1-H^+ -Ions, die im Supermolekül $[(1\text{-H})_2]^{2+}$ an der stabilisierenden π - π -Stapel-Wechselwirkung beteiligt ist (siehe oben), durch eine raumerfüllende, sterisch anspruchsvolle Einheit ersetzt denken, die keine π - π -Stapel-

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

Experimentelles

2: Die Reaktion von 3,4-Bis[2-(2-(2-(*p*-Toluolsulfonyloxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy]benzaldehyd^[21] (8.43 g, 11.9 mmol) mit Brenzcatechin (1.31 g, 11.9 mmol) in Gegenwart von Cs_2CO_3 (19.30 g, 59.3 mmol) bei 100 °C in DMF (700 mL) lieferte nach üblicher Aufarbeitung durch Extraktion mit PhMe und 1 M HCl ein Rohprodukt, das chromatographisch gereinigt wurde (SiO_2 ; Gradienten-Elution mit EtOAc/MeOH, 100/0 \rightarrow 95/5). Nach dem Umkristallisieren aus EtOAc/ $n\text{C}_6\text{H}_{14}$ erhielt man **2** als farblosen Feststoff (2.31 g, 41 %). Schmp.: 105–107 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 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, CDCl_3 , 20 °C): δ = 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 (ESI): m/z : 477 $[M+H]^+$; 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 · PF₆: Die reduktive Aminierung von **2** (1.50 g, 3.2 mmol) mit PhCH_2NH_2 (0.34 g, 3.2 mmol) in der üblichen Weise^[2b, 8] lieferte das Amin **1** (1.42 g, 79 %) als ein hellgelbes Öl [$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 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 5 M HCl (50 mL) nach einer Standardvorschrift^[9] führte nach Austausch des Gegenions gegen NH_4PF_6 zu **1-H · PF₆** (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): δ = 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): δ = 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 (ESI): m/z : 1135 $[2M - \text{HPF}_6 - \text{PF}_6]^+$; 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.

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] 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. Terzios, 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. Credì, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philp, 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 alle die zueinander passenden Stellen unter Bildung der höchstmöglichen Zahl koordinativer Bindungen zusammengefunden (siehe Lit.^[4], 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. Philp, 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 · PF₆** in Lösung ist allerdings komplizierter als in der Gasphase. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1-H · PF₆** (400.1 MHz, CD_3CN mit einem Tropfen D_2O , 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⁺** 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^[9] und folglich auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen **1-H⁺**-Ionen unterdrückt, erhält man ein einfaches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.
- [15] Das Salz **1-H · O₂CCF₃** wurde durch die Reaktion von **1** mit einem Überschuß an $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in CH_2Cl_2 und nachfolgende Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck hergestellt. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhielt man, indem man eine Lösung des Salzes in EtOAc/ $n\text{C}_6\text{H}_{14}$ /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, β = 112.14(1)°, V = 7603(2) Å³, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.39 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 1.22 cm⁻¹, $F(000)$ = 3328. Kristallabmessungen: 0.33 × 0.33 × 0.80 mm (Nadeln), Siemens-P4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -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 NH_4^+ -Wasserstoffatome wurden anhand einer ΔF -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 Programmpaket 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).

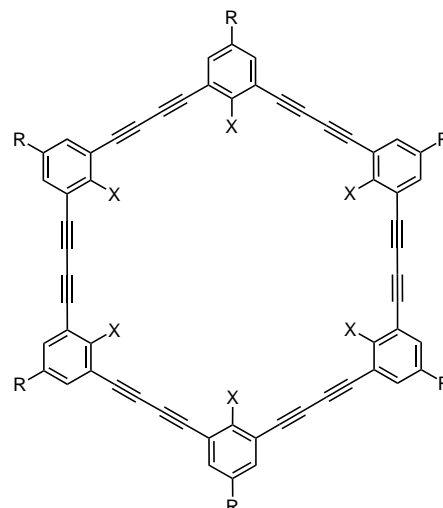
- [16] Interessanterweise führt hier die Wechselwirkung zwischen zwei achiralen 1-H^+ -Ionen zu einem dissymmetrischen, chiralen Assoziat, so daß ein Enantiomerenpaar von supramolekularen, C_2 -symmetrischen Stereoisomeren entsteht. Dies liegt daran, daß die enantiotopen Flächen der miteinander wechselwirkenden 1-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_2 -Symmetrie – hätte sich bilden müssen, wenn die beiden miteinander wechselwirkenden Flächen einzelner 1-H^+ -Ionen bei der Kristallisation unterschiedliche Prochiralität behalten hätten. Mit anderen Worten: Die Dimerisierung von 1-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**.

Synthese und Assoziationsverhalten von [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 π - π -Stapelwechselwirkungen bei Phenylacetylen-Makrocyclen (PAMs).^[1] Höger und Mitarbeiter beschrieben die Fähigkeit eines makrocyclischen Metaparacyclophans, ein großes Amin-Gastmolekül zu binden.^[2] Diese auf schwachen intermolekularen Wechselwirkungen beruhenden Bindungseigen-

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)^[3] und stellen hier die Synthese und das ungewöhnliche Assoziationsverhalten des hexameren DBMs **1** vor, in dem Cyangruppen in das Innere des Makrocyclus



1	R=CO ₂ C ₈ H ₁₇	X=CN
2	R=CO ₂ C ₈ H ₁₇	X=H
3	R=H	X=CN
4	R=H	X=H

ragen. **1** ist zu Cyansphäranden homolog, die Metallkationen binden können.^[4] 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 π - π -Wechselwirkungen beeinflussen können,^[5] 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).^[6] In ähnlicher Weise wurde das Hexamer **2** ohne Cyangruppen hergestellt.^[7]

In einer Selbstassoziation bildet **2** in CDCl₃ ein Dimer mit $\Delta G = -3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 293 K.^[7] Dagegen sind im gleichen Lösungsmittel die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen von **1** selbst über den großen Konzentrationsbereich von 8.9×10^{-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**^[8] zurück.

[*] 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