

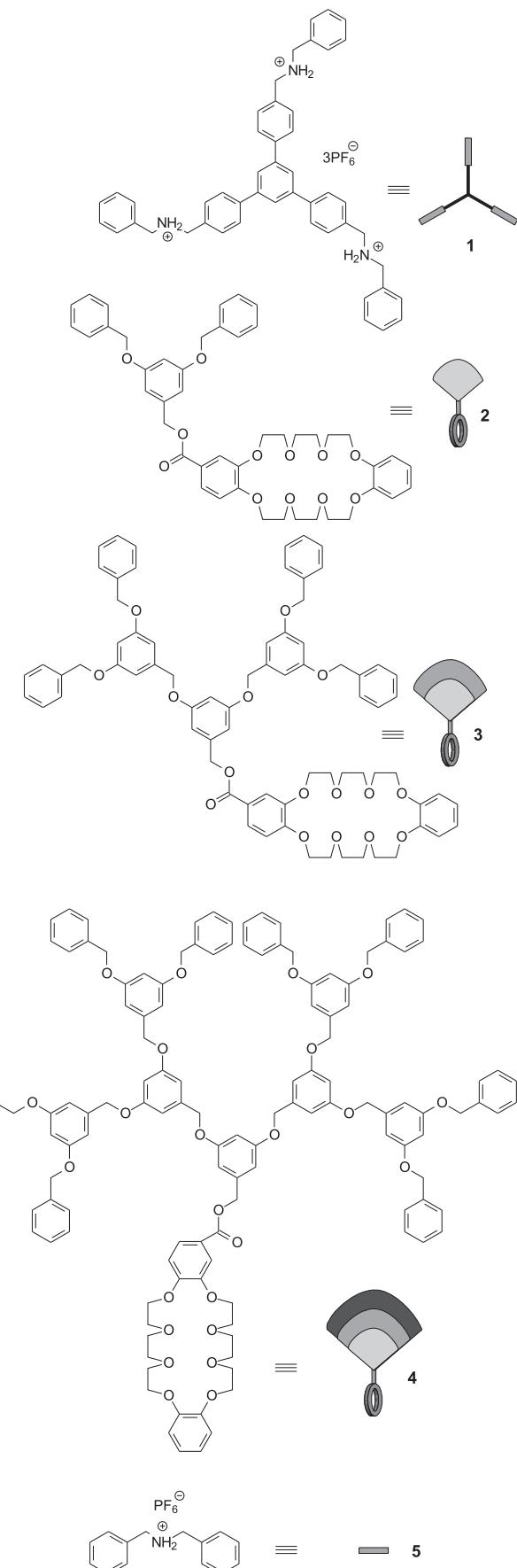
Dendritische Pseudorotaxane**

Nori Yamaguchi, Lesley M. Hamilton und Harry W. Gibson*

Während Dendrimere allmählich für Anwendungen in den Bereichen molekulare Elektronik,^[1] Materialwissenschaften (Hochleistungspolymer, Katalysatoren, Klebstoffe etc.)^[2] und Membranchemie^[3] entdeckt werden, bestehen bei ihrer Synthese hinsichtlich der Steuerung^[4] in Richtung auf eine eindeutig festgelegte Struktur und hinsichtlich der Ausbeute nach wie vor die wichtigsten Probleme. Man kennt bisher drei Wege zur Synthese hochmolekularer monodisperser Dendrimere: den konvergenten,^[5] den divergenten^[6] und den zweistufig konvergenten Weg.^[7] Kürzlich berichteten Zimmerman und Feng über einen Ansatz auf der Grundlage der Selbstorganisation, der die angestrebte Struktur garantiert und einige Schritte der konventionellen, mehrstufigen Synthese einspart.^[8] Dabei bilden sechs Untereinheiten durch die Bildung von H-Brücken supramolekulare dendritische Strukturen bis zur vierten Generation. Wir beschreiben hier eine kurze Synthese, in der 1:3-Pseudorotaxankomplexe durch Selbstorganisation des dreifach geladenen Ammoniumsalzes **1**^[9] (Schema 1) mit substituierten Dibenzo[24]krone-8-Einheiten (DB24C8) den Kern der dendritischen Architekturen bilden, und lehnen uns dabei an eine Untersuchung von Stoddart et al. an, nach der DB24C8 mit sekundären Ammoniumsalzen über nichtkovalente Bindungen Pseudorotaxane bildet.^[10]

Bei der Cyclisierung von Tri(ethylenglycol)dichlorid mit Methyl-3,4-dihydroxybenzoat bei hoher Verdünnung entsteht 4-Methoxycarbonyldibenzo[24]krone-8 in 40% Ausbeute. Die Estergruppe wurde hydrolysiert und die freie Säuregruppe dann mit einer Reihe von Benzyletherdendronen verestert, die primäre Alkoholgruppen trugen ([G1]-OH, [G2]-OH und [G3]-OH).^[5] Durch Umsetzung in Gegenwart von Diethylazodicarboxylat (DEAD) und Triphenylphosphoran (TPP)^[11] erhielten wir die entsprechenden Dendrone **2–4** mit den makrocyclischen Einheiten in den fokalen Positionen (Schema 1). Unsere Strategie zum Aufbau einer Reihe sich selbst organisierender Dendrimere ist in Schema 2 dargestellt.

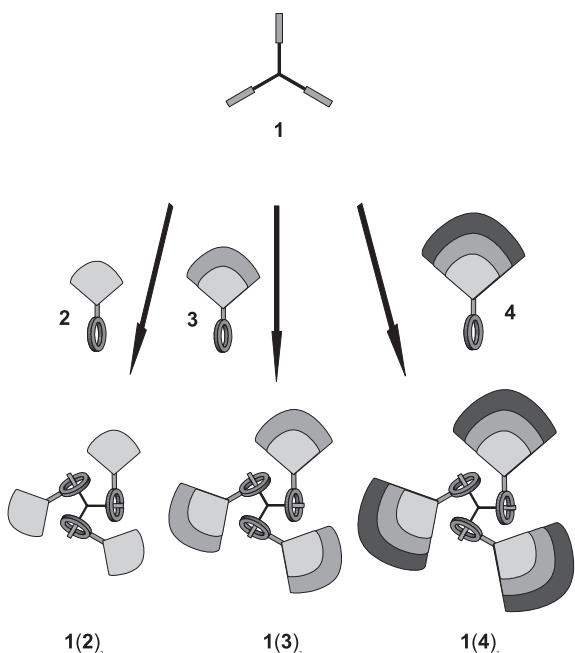
Ein erster Hinweis auf die Bildung dendritischer 1:3-Pseudorotaxane aus **1** und den Dendronen **2–4** in Lösung folgte aus ¹H-NMR-Messungen. Im Fall der dendritischen Pseudorotaxane der dritten Generation zeigt eine 3.0×10^{-2} M Lösung von **4** in [D]Chloroform, zu der 1/3 Moläquiv. **1** in festem Zustand gegeben worden war, im ¹H-NMR-Spektrum Signale des komplexierten Ammoniumsalzes **1**, des komplexierten **4** und des nichtkomplexierten **4**; dabei findet eine auf der ¹H-NMR-Zeitskala (Abb. 1) langsame Assoziation/Dis-



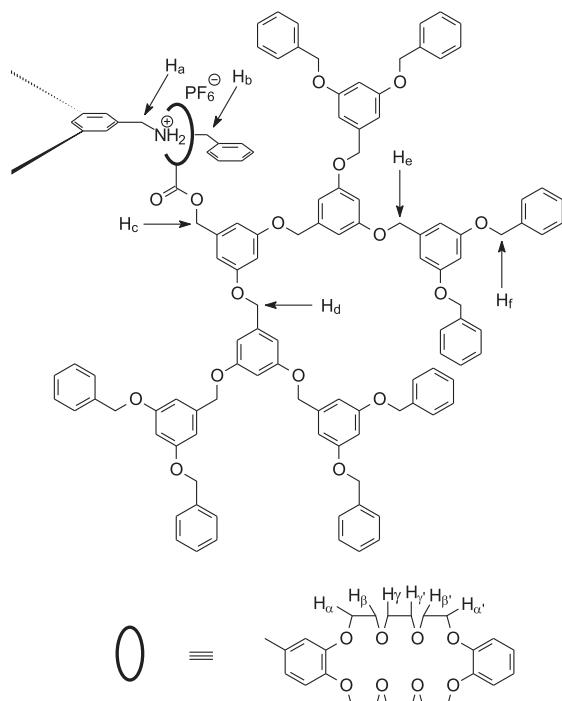
Schema 1. Das tritope Salz **1**, [G1]-DB24C8 **2**, [G2]-DB24C8 **3**, [G3]-DB24C8 **4** und das monotope Salz **5**.

[*] Prof. H. W. Gibson, N. Yamaguchi, Dr. L. M. Hamilton
Department of Chemistry
Virginia Polytechnic Institute and State University
Blacksburg, Virginia, 24061 (USA)
Fax: (+1) 540-231-8517
E-mail: hwgibson@vt.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE95-21738) gefördert. Die Massenspektren wurden am Nebraska Center for Mass Spectrometry und an der Washington University Mass Spectrometry Resource der NIH (Grant P41RR0954) aufgenommen.



Schema 2. Schematische Darstellung der Selbstorganisation dendritischer Pseudorotaxane aus komplementären Bausteinen.



Schema 3. Die Kennzeichnung der Benzylprotonen in **1** und **4** für die Zuordnung der Signale in Abb. 1.

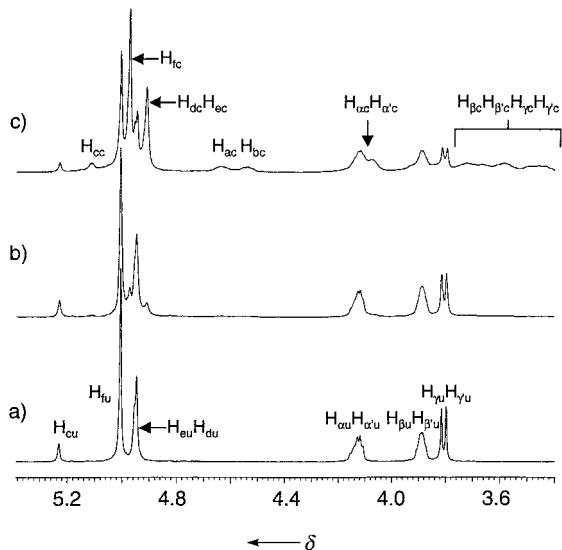


Abb. 1. Die aliphatische Region der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, [D]Chloroform, 21.8°C) einer $3.0 \times 10^{-2}\text{ M}$ Lösung von **4** (a) sowie von einer $3.0 \times 10^{-2}\text{ M}$ Lösung von **4**, zu der 1/3 Moläquiv. von festem **1** gegeben wurde, nach 10 min (b) und nach 72 h (c).

soziation statt. Das Auftreten der neuen Signale für H_{ac} und H_{bc} des komplexierten Ammoniumsalzes **1** (Schema 3) und die allmähliche Zunahme ihrer Intensität deuten auf die langsame Auflösung des sonst unlöslichen **1** hin. Die 1:3-Stöchiometrie für den Komplex ergab sich aus der Integration der hierfür relevanten Protonensignale, da die Signale H_{au} und H_{bu} für das nichtkomplexierte Ammoniumsalz **1** nicht beobachtet werden konnten, was darauf hindeutet, daß sich der 1:1- und der 1:2-Komplex in Chloroform nicht bilden. Das Ammoniumsalz **1** löste sich nur langsam auf (17, 57 und 59%

nach 10 min, 48 h bzw. 72 h); das Gleichgewicht dieser Komplexierung hatte sich nach 72 h eingestellt.

Daß sich das dendritische Pseudorotaxan **1(4)₃** nur langsam bildet, liegt vermutlich an der geringen Löslichkeit von **1** und der sterischen Hinderung benachbarter Dendron-Einheiten im 1:3-Komplex. Letzteres läßt sich aus folgenden spektroskopischen Befunden ableiten: 1) Die Signale der Benzylprotonen H_{cc} , H_{dc} , H_{ec} und H_{fc} (Schema 3) in **4** werden bei der Komplexierung zu **1(4)₃** signifikant zu höherem Feld verschoben (Abb. 1). Dagegen sind die in regelmäßigen Abständen nach Zugabe von 1 Moläquiv. an festem Dibenzylammonium-hexafluorophosphat **5** aufgenommen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einer $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ Lösung von **4** in [D]Chloroform identisch. Sie zeigen darüber hinaus, daß die Signale der Benzylprotonen von **4** im 1:1-Komplex **4(5)** nicht von denen im nichtkomplexierten **4** zu unterscheiden sind.^[12] 2) Analoge $^1\text{H-NMR}$ -Messungen mit den dendritischen Pseudorotaxanen **1(2)₃** und **1(3)₃** in [D]Chloroform ergaben, daß das Komplexbildungsgleichgewicht schneller (nach 36 bzw. 48 h) erreicht wird, wenn die Dendron-Einheiten weniger voluminös sind.

Zur Analyse von Dendrimeren verwendet man üblicherweise die Gelpermeationschromatographie (GPC), doch eine genaue Bestimmung des Molekulargewichts ist selbst nach umfassender Kalibrierung wegen des geringen hydrodynamischen Volumens der Dendrimere schwierig.^[5] Offensichtlich dissoziert **1(4)₃** in Chloroform bei 25° auf der Säule, denn es lässt sich nur **4** eluieren, und das Salz **1** bleibt auf der Säule.

Mit der Anwendung von Fast-Atom-Bombardment-(FAB)-,[¹³] Elektrospray-Ionisierungs(ESI)-[¹⁴] und matrixunterstützten Laserdesorptions/ionisations-Flugzeit(MALDI-TOF)-Techniken[¹⁵] wird in zunehmendem Maße die Massenspektrometrie zur Charakterisierung von Dendrimeren ei-

gesetzt. Mit diesen analytischen Methoden erreicht man Massengenaugkeiten von 0.0027–0.10 %. Wir haben diese Techniken darum auf die selbstorganisierten dendritischen Pseudorotaxane angewendet. Wegen ihrer großen Masse wurden die dendritischen Pseudorotaxane **1(4)₃** der dritten Generation mit MALDI-TOF-MS untersucht.^[16] Im Massenspektrum (Abb. 2) dominieren drei Peaks, die dem

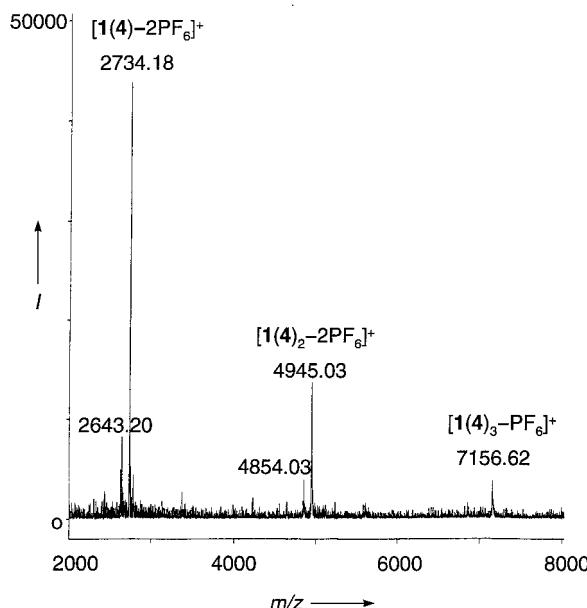


Abb. 2. Das MALDI-TOF-Massenspektrum des dentrischen Pseudorotaxans der dritten Generation **1(4)₃**. Das Spektrum wurde im Positiv-Ion-Modus gemessen mit 2,5-Dihydroxybenzoësäure als Matrix und Aceton als Lösungsmittel, I = Signalintensität (Zählrate).

1:3-, dem 1:2- und dem 1:1-Komplex entsprechen.^[17] Das vollständig komplexierte dentritische Pseudorotaxan **1(4)₃** liefert nach Abspaltung von PF_6^- einen Peak bei m/z 7156.62. Die Peaks des 1:2- und des 1:1-Komplexes treten bei m/z 4945.03 bzw. 2734.18 auf. Daneben liegen in jeweils gleichem Abstand zu den Signalen von $[\mathbf{1(4)}_2-2\text{PF}_6]^+$ und $[\mathbf{1(4)}-\text{2PF}_6]^+$ ($\Delta(m/z)$ 91.00 bzw. 90.98) weniger intensive Peaks bei m/z 4854.03 und 2643.2 vor, was auf den Verlust jeweils einer Benzylgruppe aus der Peripherie der Dendrone hindeutet. Berechnete und beobachtete Massen (Fehler <0.1 %) der dendritischen Pseudorotaxane **1(2)₃**, **1(3)₃** und **1(4)₃** sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Wir haben in einem kurzen und effektiven Syntheseweg sich selbst organisierende Pseudorotaxan-Dendrimere verschiedener Generationen aufgebaut. ¹H-NMR-Messungen in [D]Chloroform zufolge sind sie das Ergebnis eines einfachen Erkennungsprozesses zwischen den sekundären Ammoniumsalz-Einheiten in **1** und den Dibenzo[24]krone-8-Einheiten in den fokalen Positionen der Dendroneinheiten. Die Pseudorotaxane wurden auch massenspektrometrisch charakterisiert. CPK-Kalottenmodelle von **1(2)₃**, **1(3)₃** und **1(4)₃** zeigen ballförmige Aggregate mit Durchmessern von ungefähr 8, 10 bzw. 12 nm. Mit diesem auf Selbstorganisation beruhenden Ansatz eröffnet sich die Möglichkeit, auch größere und komplexere supramolekulare Dendrimere herzustellen.

Tabelle 1. Molekülformeln sowie berechnete und massenspektrometrisch gemessene Massen der Ionen der unterschiedlichen supramolekularen Aggregate.

Struktur	Molekülformel	ber. Masse	exp. (m/z)
1(2)₃ – PF₆^[a]	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{P}_2\text{F}_{12}(\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{O}_{12})_3$	3339.3	3339.5
1(2)₂ – 2 PF₆^[a]	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{PF}_6(\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{O}_{12})_2$	2400.0	2400.2
1(2) – 3 PF₆^[a]	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_3(\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{O}_{12})$	1460.7	1459.2
1(3)₃ – PF₆^[b]	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{P}_2\text{F}_{12}(\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{O}_{16})_3$	4611.81	4611.06
1(3)₂ – 2 PF₆^[b]	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{PF}_6(\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{O}_{16})_2$	3248.34	3248.69
1(3) – 2 PF₆^[b]	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{PF}_6(\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{O}_{16})$	1884.88	1884.90
1(4)₃ – PF₆	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{P}_2\text{F}_{12}(\text{C}_{130}\text{H}_{122}\text{O}_{24})_3$	7156.81	7156.62
1(4)₂ – 2 PF₆	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{PF}_6(\text{C}_{130}\text{H}_{122}\text{O}_{24})_2$	4945.01	4945.03
1(4) – 2 PF₆	$\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{PF}_6(\text{C}_{130}\text{H}_{122}\text{O}_{24})$	2733.22	2734.18

[a] Das FAB-Massenspektrum des dendritischen Pseudorotaxans der ersten Generation wurde im Positiv-Ion-Modus mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix und Aceton als Lösungsmittel aufgenommen. [b] Das FAB-Massenspektrum des dendritischen Pseudorotaxans der zweiten Generation wurde im Positiv-Ion-Modus mit *trans*-3-Indolylacrylsäure als Matrix und THF als Lösungsmittel aufgenommen.

Experimentelles

4-Methoxycarbonyldibenzo[24]krone-8: In einen 5-L-Dreihalsrundkolben mit einem mechanischen Rührer, einer N_2 -Zuführung und einem Thermometer wurden DMF (3.5 L), $n\text{Bu}_4\text{NI}$ (100 mg) und K_2CO_3 (80.60 g, 584 mmol) gegeben, die Mischung wurde auf 110 °C erhitzt. Mit einer Spritze wurde eine Lösung von *o*-Bis(8-chlor-3,6-dioxaoctyloxy)benzol (25.4 g, 61.8 mmol) und Methyl-3,4-dihydroxybenzoat (10.4 g, 61.8 mmol) in DMF (120 mL) mit einer Geschwindigkeit von 0.75 mL h⁻¹ zugespritzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 3 d kräftig gerührt, auf 25 °C gekühlt und durch Celite filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man eine braune, viskose Flüssigkeit. Sie wurde auf Silicagel gegeben, und das Produkt wurde in einem Soxhlet-Extraktor mit Et_2O extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man einen gelben Feststoff, der in EtOH zu einem weißen Pulver umkristallisiert wurde (12.5 g, 39.8 % Ausbeute). Schmp. 83–85 °C; ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 3.84 (8 H, m), 3.87 (3 H, s), 3.93 (8 H, m), 4.15 (4 H, t, J = 8.0 Hz), 4.19 (4 H, t, J = 8.0 Hz), 6.84 (1 H, d, J = 8.4 Hz), 6.88 (4 H, m), 7.52 (1 H, d, J = 2.0 Hz), 7.64 (1 H, dd, J = 2.0, 8.4 Hz); FAB-MS: m/z : 506.2 [M^+], 475.2 [$M^+ - \text{OCH}_3$]; HR-FAB-MS: ber. für $[M^+]$ $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$: 506.2152; gef.: 506.2132; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$: C 61.65, H 6.77; gef.: C 61.75, H 6.80.

4-Carboxyldibenzo[24]krone-8: In einen 250-mL-Rundkolben wurden 4-Methoxycarbonyldibenzo[24]krone-8 (3.16 g, 6.24 mmol) und 100 mL EtOH gegeben. Dazu wurde eine wässrige KOH-Lösung (4 M, 10 mL) getropft und die Reaktionsmischung 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Ende der Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt, und man erhielt einen weißen Feststoff, der in H_2O (100 mL) gelöst wurde. Diese Lösung wurde mit H_2SO_4 neutralisiert und mit CH_2Cl_2 (2 × 100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet und eingeeignet. Dabei erhielt man einen weißen Feststoff, der aus EtOH umkristallisiert wurde (2.73 g, 88.9 % Ausbeute). Schmp. 182–183 °C; ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 3.84 (8 H, m), 3.93 (8 H, m), 4.15 (4 H, t, J = 4.0 Hz), 4.20 (4 H, t, J = 4.0 Hz), 6.88 (5 H, m), 7.56 (1 H, d, J = 1.6 Hz), 7.71 (1 H, dd, J = 1.6, 8.4 Hz); FAB-MS: m/z : 531.1 [$M^+ + \text{K}$], 492.2 [M^+]; HR-FAB: ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ [M^+]: 492.1995; gef.: 492.1985; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$: C 60.97, H 6.55; gef.: C 61.19, H 6.60.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von **2–4**: In einen 25-mL-Rundkolben mit einem Magnetrührer wurden der entsprechende dendritische Benzylalkohol ([G1]-OH, [G2]-OH oder [G3]-OH)^[5] (1.00 Äquiv.), 4-Carboxyldibenzo[24]krone-8 (1.00 Äquiv.), TPP (1.50 Äquiv.) und THF gegeben. Mit einer Spritze wurde DEAD (1.50 Äquiv.) zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde 10 h bei 25 °C gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man einen weißen Feststoff (bei **3** und **4** eine gelbe, viskose Flüssigkeit). Nach Reinigung durch Filtration durch Silicagel mit EtOAc wurde ein weißer Feststoff erhalten (im Fall von **3** und **4** eine farblose, viskose Flüssigkeit), der in EtOAc aufgelöst und durch Eingießen in MeOH als weißer Feststoff (als klares Glas) ausgefällt wurde.

- [G1]-DB24C8 **2**: 84 % Ausbeute; Schmp. 113–114 °C (MeOH); ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.84$ (8H, m), 3.93 (8H, m), 4.15 (4H, m), 4.20 (4H, m), 5.04 (4H, s), 5.26 (2H, s), 6.59 (1H, t, $J = 2.0$ Hz), 6.67 (2H, d, $J = 2.0$ Hz), 6.84 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.88 (4H, m), 7.30–7.43 (10H, m), 7.55 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 7.67 (1H, dd, $J = 2.0, 8.8$ Hz); FAB-MS: m/z : 794.4 [M^+]; HR-FAB-MS: ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{O}_{12}$ [M^+]: 794.3302; gef.: 794.3300; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{O}_{10}$: C 69.51, H 6.34; gef.: C 69.43, H 6.31.
- [G2]-DB24C8 **3**: 89 % Ausbeute, farbloses Glas; ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.82$ (8H, m), 3.91 (8H, m), 4.13–4.18 (8H, m), 4.97 (4H, s), 5.02 (8H, s), 5.25 (2H, s), 6.55 (1H, t, $J = 2.0$ Hz), 6.56 (2H, t, $J = 2.0$ Hz), 6.65 (2H, d, $J = 2.0$ Hz), 6.67 (4H, d, $J = 2.0$ Hz), 6.81 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 6.84–6.90 (4H, m), 7.31–7.41 (20H, m), 7.54 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 7.65 (1H, dd, $J = 2.0, 8.4$ Hz); FAB-MS: m/z : 1218.6 [M^+]; HR-FAB-MS: ber. für $\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{O}_{16}$ [M^+]: 1218.4977; gef.: 1218.4943; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{O}_{16}$: C 72.89, H 6.12; gef.: C 72.82; H 6.10.
- [G3]-DB24C8 **4**: 93 % Ausbeute, farbloses Glas; ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.81$ (m, 8H), 3.89 (m, 8H), 4.13 (m, 8H), 4.95 (s, 12H), 5.01 (s, 16H), 5.23 (s, 2H), 6.53 (t, 2H, $J = 2.4$ Hz), 6.56 (t, 4H, $J = 2.4$ Hz), 6.58 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.66 (m, 14H), 6.80 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 6.87 (m, 4H), 7.28–7.41 (m, 40H), 7.54 (s, 1H), 7.64 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz); FAB-MS: m/z : 2090.9 [$M^+ + \text{Na}^-$]; HR-FAB-MS: ber. für $\text{C}_{130}\text{H}_{122}\text{O}_{24}\text{Na}$ [$M^+ + \text{Na}^-$]: 2090.8257; gef.: 2090.8227.

Eingegangen am 25. Mai 1998 [Z11898]

Stichwörter: Dendrimere • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Pseudorotaxane • Supramolekulare Chemie

- [1] a) R. Sadamoto, N. Tomioka, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3978–3979; b) L. L. Miller, R. G. Duan, D. C. Tully, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1005–1010.
- [2] a) J. C. M. van Hest, D. A. P. Delnoye, M. W. P. L. Baars, C. Elissen-Roman, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1616–1626; b) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; c) R. Kopelman, M. Shortreed, Z. Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, J. S. Moore, A. Bar-Haim, J. Klafter, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1239–1242; d) M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 286–296.
- [3] a) J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Science* **1994**, *266*, 1226–1229; b) J. F. G. A. Jansen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4417–4417.
- [4] J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402–413.
- [5] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252–4261.
- [6] a) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, P. S. Russo, M. J. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 849–850; b) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466–2468.
- [7] T. Kawaguchi, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2159–2165.
- [8] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681–1712.
- [9] Verbindung **1** wurde bereits beschrieben: 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.
- [10] a) P. R. Ashton, P. J. Campbell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1997–2001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1865–1869; b) 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.
- [11] a) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, *1*, 1–28; b) D. L. Hughes, *Org. Prep. Proced. Int.* **1996**, *28*, 127–164.
- [12] In den ¹H-NMR-Spektren treten unter den Bedingungen eines auf der ¹H-NMR-Zeitskala langsamens Austausches Signale für den 1:1-Pseudorotaxankomplex **4(5)** und nichtkomplexiertes **4** auf. Die Assoziationskonstante für den 1:1-Komplex in Chloroform ließ sich durch Integration der Protosignale für die komplexierte und die nichtkomplexierte Verbindung **4** nach der Beziehung $K_a = [4(5)]/$

[**4(5)**] zu $7.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ (21.8 °C) bestimmen. Der K_a -Wert für den 1:1-Komplex aus dem monotonen Salz **5** und DB24C8 in [D]Chloroform wurde zu $2.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ (25 °C) bestimmt.^[10] Der kleinere Wert für die Assoziationskonstante von **4(5)** mag von der infolge der voluminösen dendritischen Substituenten geringeren Zugänglichkeit und Flexibilität der makrocyclischen Einheit in **4** herröhren.

- [13] L. J. Twyman, A. E. Beezer, J. C. Mitchell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1994*, *4*, 407–422.
- [14] J. C. Hummelen, J. L. J. van Dongen, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1489–1493.
- [15] a) Z. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537–4550; b) J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, *Polym. Bull. Berlin* **1995**, *35*, 449–455.
- [16] Eine Lösung von **4** ($3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) wurde 3 d mit 1/3 Moläquiv. von festem **1** gemischt. Diese Mischung wurde filtriert, und beim Einengen des Filtrats wurde ein weißer Feststoff erhalten, der durch MALDI-MS analysiert wurde.
- [17] Die auf diesem Weg festgestellte Verteilung der Komplexe deutet auf eine teilweise Dissoziation von **1(4)₃** in die Untereinheiten **1(4)₂** und **1(4)** während der Ionisierung hin. Es ist auch zu beachten, daß MALDI-MS-Detektoren in bezug auf die Molekülmasse nicht linear sind und die Signale darum auch nicht eindeutig einer Molekülmasse zugeordnet werden können. Zu Prinzip, Geräteaufbau und Anwendung der MALDI-MS siehe: F. Hillenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B. T. Chait, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1193A–1203A. Die ESI-MS-Untersuchung ergab bislang ähnliche Resultate, wir sind allerdings derzeit dabei zu untersuchen, inwieweit man mit kleinen Spannungen am konischen Probenkopf (V_e) die Fragmentierung unterdrücken kann. In folgenden Übersichtsartikeln wird die ESI-MS-Charakterisierung von über H-Brücken gebildete Aggregate beschrieben: a) K. C. Russell, E. Leize, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 244–248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 209–213; b) X. Cheng, Q. Gao, R. D. Smith, E. E. Simanek, M. Mammen, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2204–2206.

Intermolekulare versus intramolekulare C-H-Aktivierung: Synthese und Charakterisierung eines neuartigen Carbenplatinkomplexes**

Gareth W. V. Cave, Andrew J. Hallett, William Errington und Jonathan P. Rourke*

Cyclometallierungen sind bereits häufig durchgeführt^[1, 2] und gründlich untersucht worden.^[3, 4] Typischerweise bindet die koordinierende Einheit eines Liganden ein Metallzentrum, wonach intramolekular eine C-H-Bindung aktiviert wird und daraufhin fünf- oder sechsgliedrige Chelatringe entstehen. Wir beabsichtigten, einige cycloplatinisierte Verbindungen mit neuartigen mesogenen Eigenschaften zu synthetisieren. Bis jetzt haben wir einige 2,6-disubstituierte Pyridine wie **1** und **3** hergestellt und diese mit Kaliumtrachloroplatinat unter den üblichen Bedingungen der Cycloplatinierung umgesetzt.^[5] Dabei isolierten wir ausgehend von

[*] Dr. J. P. Rourke, G. W. V. Cave, A. J. Hallett, Dr. W. Errington
Department of Chemistry, Warwick University
Coventry CV47AL (Großbritannien)
Fax: (+44) 1203-524112
E-mail: j.rourke@warwick.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (Großbritannien) gefördert. Der Firma Johnson Matthey danken wir für eine Spende von Platin-Salzen.