

Rotaxane

DOI: 10.1002/ange.200602002

Verbrücken von Rotaxanreifen – cyclochirale Bonnane**

Motkuri Radha Kishan, Amir Parham,
Frauke Schelhase, Albena Yoneva, Gabriele Silva,
Xiaoming Chen, Yoshio Okamoto und Fritz Vögtle*

Professor Heinz A. Staab zum 80. Geburtstag gewidmet

Das Design und die Synthese von Molekülen mit ungewöhnlicher Struktur und nützlichen Funktionen ist ein For-

[*] Dr. M. Radha Kishan, Dr. A. Parham, Dr. F. Schelhase, A. Yoneva, G. Silva, Prof. Dr. F. Vögtle
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-735-662
E-Mail: voegtle@uni-bonn.de
Homepage: http://www.chemie.uni-bonn.de/oc/ak_vo/
Dr. X. Chen, Prof. Y. Okamoto
EcoTopia Science Institute
Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603 (Japan)

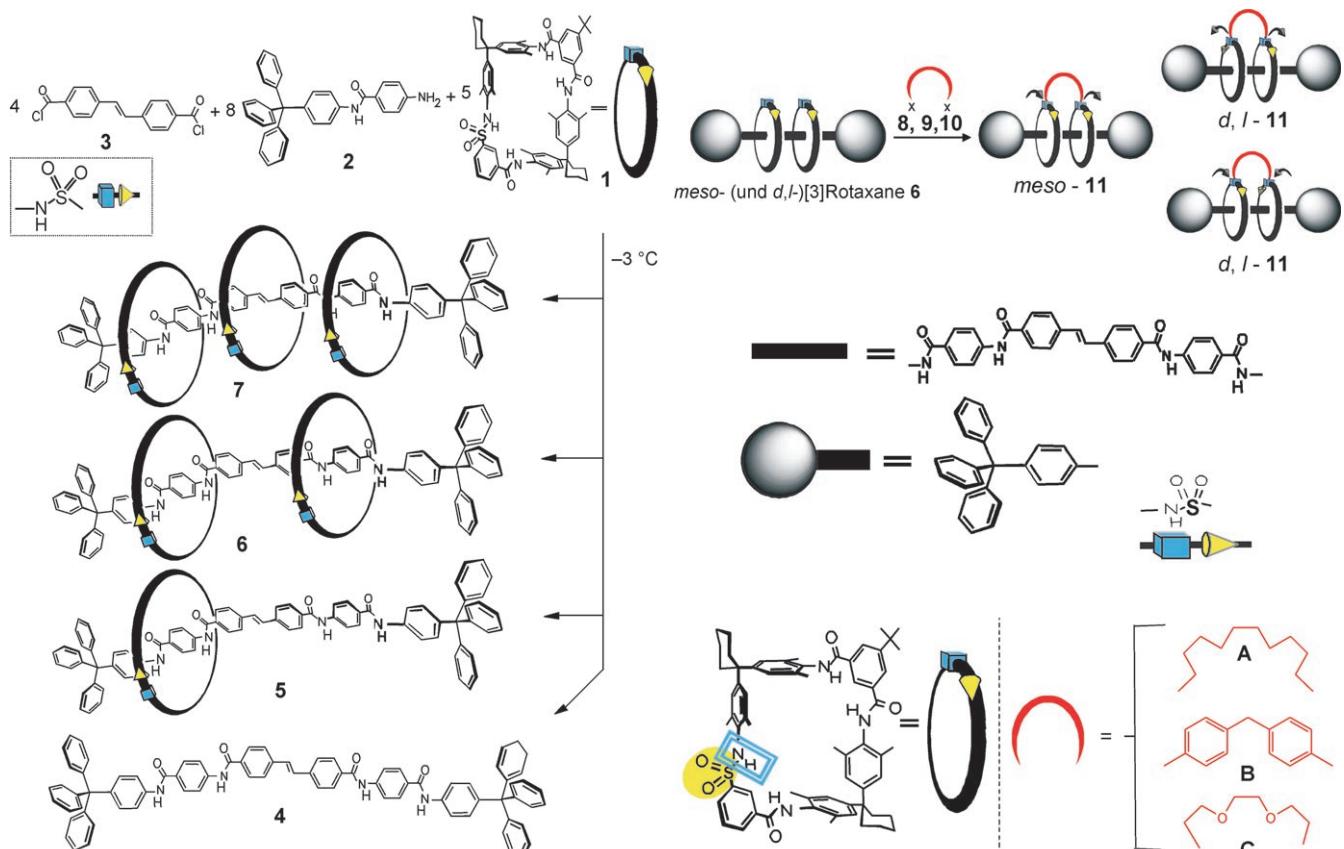
[**] Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch das EU-Programm CERC3 („Topologisch chirale Hybride“) von 2000 bis 2004 und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 624, „Template“) im folgenden Zeitraum. M.R.K. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Unser Dank gilt auch Dr. J. Brüggemann und Dr. R. G. Henkel für die MALDI-TOF-Massenspektren sowie Dr. J. van Heijst (Universität Bonn) und Dr. Oleg Lukin (ETH Zürich) für wertvolle Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

schungsgebiet, das schon immer die Phantasie von Chemikern angeregt hat.^[1] Dies gilt auch für die Rotaxane, besonders wegen ihres Potenzials für zukünftige Nanomaschinen, multistabile Schalter, molekulare Motoren und molekulare Vehikel.^[2] Bei ihrer Synthese wurden bereits beachtliche Fortschritte erzielt,^[3] chemische Reaktionen an Rotaxanen sind allerdings bisher kaum bekannt. Dies geht möglicherweise auf die eingeschränkte Funktionalisierbarkeit der ersten Rotaxantypen der Arbeitsgruppen Lüttringhaus/Schill,^[4] Sauvage,^[5] Stoddart^[6] und anderer^[7] zurück. Neuere Rotaxane,^[8,9] in denen Reife und Achsen sich gezielt Carbonamid- und Sulfonamid-Gruppen einbauen lassen, öffneten einen Zugang zu komplex verzahnten Molekülgerüsten, wodurch unser langjähriges Ziel, erstmals zwei Reife eines höheren [n]Rotaxans kovalent miteinander zu verbinden, in die Nähe rückte.

Durch Anwendung der Wasserstoffbrücken-Templatmethode^[10] gelang uns die erste Synthese amidbasierter diastereomerer [3]Rotaxane^[11] und [4]Rotaxane^[12] mit jeweils zwei und drei achiralen Reifen sowie die erste Verbrückung zweier Sulfonamidreifen von [3]Rotaxanen durch eine lange Kette. Dabei wird eine Familie von verzahnten, cyclochiralen Molekülen^[13] erhalten, denen wir den Namen „Bonnane“ geben^[14] und die sowohl mechanische als auch kovalente Bindungen auf Rotaxanbasis aufweisen. Die gegenüber den Carbonamid-Protonen höhere Acidität der Sulfonamidprotonen in den Reifen ermöglicht die zweifache selektive De-protonierung und anschließende zweifache Alkylierung, um so eine Brücke zwischen den beiden Reifen aufzubauen. Diese Verbrückung erhöht die Komplexität der Rotaxane und kann so zu neuer Funktionalität führen, da sich die intramolekulare Beweglichkeit der Bonnane im Nanometermaßstab abstimmen lässt. Wie [1]Rotaxane^[15] sind Bonnane interessante Verbindungen für das Studium von Struktur-Chiralitäts-Beziehungen in großen Molekülen, in denen korrelierte nanoskalige Translations- und Rotationsbewegungen möglich sind. Die Bezeichnung „Bonnane“ hatten wir schon vor einigen Jahren eingeführt,^[13,16] hatten damals aber lediglich im Milligramm-Maßstab arbeiten und das wahrscheinliche Auftreten von Spuren des Bonnans **11A** nur massenspektrometrisch nachweisen können. Weder Reinisolierung noch Enantiomerentrennungen waren gelungen, weil frühere chirale stationäre Phasen (CSP) nicht leistungsfähig genug waren. Erst eine neuere Generation von (immobilisiertem) Chiralpak IA^[18] ermöglichte uns die Enantiomerentrennungen in wegen des Löslichkeits- und Laufverhaltens günstigen lipophilen mobilen Phasen.

Die Rotaxan-Vorstufen wurden in präparativem Maßstab synthetisiert, indem das Stilbendicarbonsäuredichlorid **3** mit dem (verlängerten) Stopper-Baustein **2** in Gegenwart des Sulfonamid-Reifs **1** in trockenem Chloroform bei -3 °C unter Inertgas umgesetzt wurde; dies ergab eine Mischung des [2]Rotaxans **5** (55 mg, 6.4 %), des [3]Rotaxans **6** (51 mg, 4 %), des [4]Rotaxans **7** (20 mg, 1.2 %) sowie der freien Achse **4** (60 mg, 13 %; Schema 1). Nach wiederholter Säulenchromatographie (SiO_2 , 63–100 µm Korngröße; Dichlormethan/*n*-Hexan/Essigester/Aceton (9:7:2:1)) wurden nicht umgesetzter Reif **1** und Stopper **2** mit einer Eluent-Mischung zurückgewonnen. Zur Trennung der Rotaxane **5–7** setzten



Schema 1. Synthese des [2]Rotaxans **5** (6.4%), der diastereomeren [3]Rotaxane **6** (4%) und [4]Rotaxane **7** (1.2%); freie Achse **4**: 13%.

wir entweder Dichlormethan/*n*-Hexan/Essigester/Ethanol (9:7:2:0.5) oder Tetrahydrofuran/*n*-Hexan/Ethanol (9.5:7:0.5) ein.

Zur Verbrückung der Reife des [3]Rotaxans **6** zum Bonnan **11** verwendeten wir drei Bausteintypen: 1,10-Dioddecan (**8**) mit aliphatischer Kette, das konformativ starrere Dibromid Bis(4-brommethylphenyl)methan (**9**) und den Glycoether 1,2-Bis(2-iodethoxy)ethan (**10**). Auf diese Weise wurden die beiden Sulfonamid-Reife des [3]Rotaxans **6** in DMF mit K_2CO_3 als Base zu den cyclochiralen^[13] Bonnanen **11A–C**^[17] umgesetzt, wobei nach Säulenchromatographie bemerkenswert hohe Ausbeuten (65–90 %) erhalten wurden (Schema 2). Wir erklären dies mit der eingeschränkten Beweglichkeit der Reaktionszentren der beiden Reife, die aus deren räumlicher Beschränkung auf ein und dieselbe Achse mit seitlicher Begrenzung durch die beiden Stopper resultiert. Da die Reaktion unter hoher Verdünnung ablief, wurden nicht einmal Spuren einer Dimerbildung nachgewiesen (MALDI-TOF).

Die Rotaxane **5–7** und Bonnane **11A–C**^[17] wurden durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie charakterisiert (siehe *Experimentelles*). Die ¹H-NMR-Spektren der Bonnane **11A** und **11B** in [D₇]DMF zeigen das typische Amidsignal-Muster für Amidrotaxane.^[8]

Da das [2]Rotaxan **5** nur einen Reif enthält, treten hier keine Stereoisomere auf. Die [3]- und [4]Rotaxane **6** und **7**

mit zwei bzw. drei Reifen auf einer (achiralen) Achse sind dagegen cyclochiral.^[13] Das [3]Rotaxan **6** besteht dementsprechend aus einem Paar von Enantiomeren sowie einer *meso*-Form und das [4]Rotaxan **7** aus je einem Paar von Enantiomeren sowie einem Paar von *meso*-Formen. Zum Vergleich dieser Rotaxane mit den entsprechenden Bonna-
nen haben wir erstmals eine Enantiomerentrennung von **6** durchgeführt, wofür eine kommerzielle analytische chirale HPLC-Säule (Chiralpak AD) ausreichte; die Circulardi-
chroismus(CD)-Spektren der *d,l*-Enantiomere sind in Abbil-
dung 1 gezeigt.

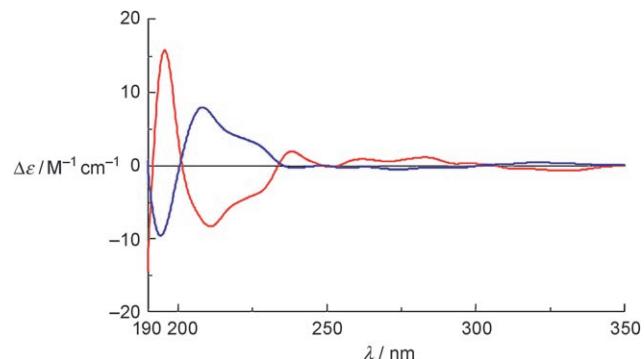


Abbildung 1. CD-Spektren der cyclochiralen Enantiomere von **6**. Lösungsmittel: *n*-Hexan/Ethanol (80:20).

Unter analogen Bedingungen wie bei den Rotaxanen gelang keine Enantiomerentrennung der Bonnane **11A** und **11B**. Zum Erfolg führte dagegen im Fall von **11A** die neue kommerzielle CSP Chiralpak IA;^[18] die HPLC-Trennung von **11A** mit *n*-Hexan/Ethanol/Dichlormethan (75:20:5; UV/VIS-Detektion und CD-Spektren) in die *d,l*-Enantiomere und die *meso*-Form ist in Abbildung A in den Hintergrundinformationen gezeigt. Die CD-Spektren ergeben annähernd spiegelbildliche Cotton-Effekte für die getrennten Enantiomere (Abbildung 2), die ihre Reinheit sowie die der CD-inaktiven

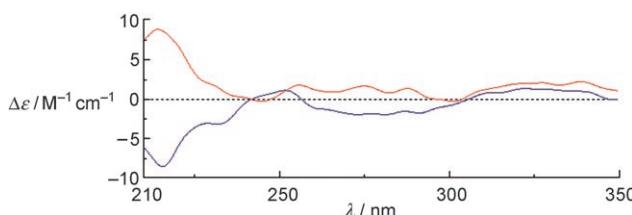


Abbildung 2. CD-Spektren der angereicherten cyclochiralen Enantiomere von **11A**. Lösungsmittel: *n*-Hexan/Ethanol (80:20). Die Kurven sind wegen der nicht ganz vollständigen HPLC-Trennung und geringen Löslichkeit in UV-durchlässigen Lösungsmitteln etwas beeinträchtigt.

meso-Form (UV-Detektion) belegen. Zur weiteren Bestätigung der Enantiomerenreinheit wurden die getrennten Fraktionen mit demselben Eluentsystem erneut der HPLC unterworfen und – wie in Abbildung 3 gezeigt – mit den stereoisomeren Bonnanen **11A** verglichen.

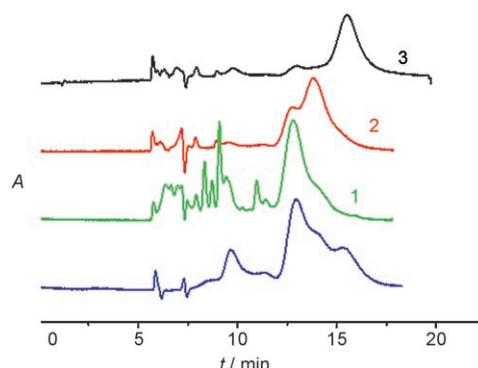


Abbildung 3. HPLC-Chromatogramme von **11A** (blau) und den getrennten Fraktionen der *meso*-Form (Kurve 1, grün) und den *d,l*-Enantiomeren [Kurven 2 (rot) und 3 (schwarz)]. Verunreinigungen (im Bereich zwischen 5 und 10 min) konnten leicht entfernt werden (Säule: Chiralpak IA, Eluent: *n*-Hexan/Ethanol/Dichlormethan (80:20:4), Flussgeschwindigkeit = 0.5 mL min⁻¹, UV-Messung bei $\lambda = 312$ nm).

Der Circulardichroismus der Bonnane **11A** (Abbildung 2) zeigt klar das Auftreten von Enantiomeren, deren (Cyclo-)Chiralität auf der gegenseitigen Orientierung der Reife auf der Achse beruht (Sequenz der Sulfonamid-Gruppe bezogen auf die Amid-Gruppen im oder gegen den Uhrzeigersinn). Gleiche Orientierung führt zur *meso*-Form, bei gegensätzlicher Orientierung der Sulfonamid-Reife liegen *d*- und *l*-**11** vor. Die Stereoisomere waren in statistischem Verhältnis von *meso/d,l* = 2:1:1 zu erwarten.

Die Reife in [3]Rotaxanen können getrennt voneinander um die Achse rotieren, und die Chiralität ist ausgeprägt, wie schon früher bei Catenanen, Brezelanen, [1]Rotaxanen und Kleeblattknoten des Amidtyps beobachtet.^[13,15] In den Bonnanen führt die Brücke zwischen den beiden Reifen dagegen zu einer gewissen Fixierung und Korrelierung der Bewegung der Reife, was zwar keine dramatischen, aber bemerkbare Auswirkungen auf den Circulardichroismus hat (Abbildungen 1 und 2).

Die hier beschriebene Synthese und Stereoisomeren-trennung Amid-basierter cyclodiastereomerer Rotaxane (*d,l*, *meso*) und nun auch der Bonnane führt zu neuen cyclochiralen Nanoarchitekturen, die auf dem langen Weg hin zu molekularen Apparaten nützlich werden können. Inspiriert durch die zahlreichen bereits existierenden molekularen Maschinen in der Natur könnte man nanodimensionierte Moleküle auf Rotaxan/Bonnana-Basis mit gekoppelten Bau-elementen zusammensetzen, die nanoskalige korrelierte und kontrollierte (Translations-, Rotations-)Bewegungen auf einer Achse ausführen.

Ein zukünftiges Ziel ist die Herstellung „offener Bonnane“ (**12**; siehe Hintergrundinformationen), in denen die Sulfonamid-Gruppe beispielsweise mit Dendrons verschiedener Generationen oder kondensierten Arengerüsten verbunden ist, sodass Lumineszenzeffekte in Abhängigkeit von der Zahl der (miteinander wechselwirkenden oder sich abstoßenden) Reife auf der Achse studiert werden können. Bonnan-artige Systeme werden – abgesehen von der Templatzsynthese und Chiralität – das Gebiet der nanodimensionierten molekularen Apparate bereichern, indem Rotationsbewegungen durch Verbrückung oder Verklammerung von Reifen nach Wahl gesteuert und korreliert werden können.

Experimentelles

Synthese und Reinigung der Rotaxane **4–7** sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Synthese der Bonnane **11A** und **11B**: 1,10-Diododecan (**8**; 3.9 mg, 0.01 mmol) wurde in 70 mL trockenem DMF bei Raumtemperatur gelöst und anschließend tropfenweise zu einer Suspension des [3]Rotaxans **6** (38 mg, 0.01 mmol), von K_2CO_3 (2.8 mg, 0.02 mmol) und 70 mL trockenem DMF gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur vier Tage lang gerührt. Nach Zusatz von 100 mL $CHCl_3$ wurde die Lösung dreimal mit je 50 mL Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, im Vakuum eingeengt und durch Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 ; 63–100 μ m Korngröße; Eluent: Tetrahydrofuran/*n*-Hexan/Ethanol 9.5:7:0.5), wodurch **11A** (26 mg, 65 % Ausbeute) gewonnen wurde. Analog wurde Bis(4-brommethylphenyl)methan (**9**; 2.5 mg, 0.01 mmol) mit **6** umgesetzt, was zu **11B** (20 mg, 90 %) führte. Die spektroskopischen Befunde für die Rotaxane und Bonnane sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

Eingegangen am 19. Mai 2006,
veränderte Fassung am 17. Juli 2006

Stichwörter: Chiralität · Chromatographie · Enantiomerentrennung · Rotaxane · Templatzsynthesen

- [1] H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry—Synthesis, Concept, Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [2] Neuere Beiträge: a) C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 465–476; b) V. Balzani, M. Clemente-León, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1178–1183; c) J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*, 29–62; d) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; e) E. R. Kay, D. A. Leigh, *Nature* **2006**, *440*, 286–287; f) T. R. Kelly, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *262*; g) L. De Cola, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 257; h) H. Tian, Q. C. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 361–374; i) E. Mahan, H. W. Gibson in *Cyclic Polymers*, 2. Aufl. (Hrsg.: J. A. Semlyen), Kluwer Publishers, Dordrecht, **2000**, S. 415–560; j) T. J. Hubin, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*–*202*, 5–52; k) T. Takata, N. Kihara, *Rev. Heteroat. Chem.* **2000**, *22*, 197–218; l) I. G. Panova, I. N. Topchieva, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 23–44; m) K. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 96–107; n) T. Felder, C. A. Schalley, *Highlights Bioorg. Chem.* **2004**, 526–539; o) A. H. Flood, R. J. A. Ramirez, W.-Q. Deng, R. P. Muller, W. A. Goddard III, J. F. Stoddart, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 301–322; p) F. Huang, H. W. Gibson, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 982–1018.
- [3] Neuere Rotaxan-Synthesen: a) C. Heim, D. Udelhofen, F. Vögtle in *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots. A Journey Through the World of Molecular Topology* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 177–222; b) C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 21–24; c) A. Werner, G. Lutz, W. G. Ulrich, B. Karin, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3562–3568; d) N. Kameta, K. Hiratani, Y. Nagawa, *Chem. Commun.* **2004**, 466–467; e) S.-H. Chiu, A. M. Elizarov, P. T. Glink, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3561–3564; f) F. Vögtle, T. Dünnwald, T. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 451–460; g) K. Srinivasan, P. Rajakumar, *Synthesis* **2005**, *16*, 2772–2776; h) C. A. Schalley, T. Weilandt, J. Brüggemann, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *248*, 141–2000.
- [4] a) G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 567–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 546–547; b) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots, Organic Chemistry*, Vol. 22, Academic Press, New York, **1971**.
- [5] a) M. C. Jimenez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3422–3425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284–3287; b) T. Kraus, M. Budensky, J. Cvacka, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 264–267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 258–261; c) M. Anderson, M. Linke, J.-C. Chambron, J. Davission, V. Heitz, L. Hammarström, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4347–4362.
- [6] a) H.-R. Tseng, S. A. Vignon, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1529–1533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1491–1495; b) T. Iijima, S. A. Vignon, H.-R. Tseng, T. Jarroson, J. K. M. Sanders, F. Marchioni, M. Venturi, E. Apostoli, V. Balzani, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6375–6392.
- [7] a) A. F. M. Kilbinger, S. J. Cantrill, A. W. Waltman, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3403–3407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3281–3285; b) D. W. Zehnder II, D. B. Smithrud, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2485–2487; c) R. Shukla, M. J. Deetz, B. D. Smith, *Chem. Commun.* **2000**, 2397–2398; d) E. Lee, J. Kim, J. Heo, D. Whang, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 413–416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 399–402; e) C. A. Hunter, C. M. R. Low, M. J. Packer, S. E. Spey, J. G. Vinter, M. O. Vysotsky, C. Zonta, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2750–2754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2678–2682; f) C. G. Gong, T. E. Glass, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1998**, *31*, 308–313; g) M. R. Sambrook, P. D. Beer, M. D. Lankshear, R. F. Ludlow, J. A. Wisner, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1529–1538; h) F. Cacialli, J. S. Wilson, J. J. Michels, C. Daniel, C. Silva, R. H. Friend, N. Severin, P. Samori, J. P. Rabe, M. J. O'Connell, P. N. Taylor, H. L. Anderson, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 160–164; i) C. Wu, P. R. Lecavalier, Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 569–572.
- [8] a) A. H. Parham, R. Schmieder, F. Vögtle, *Synlett* **1999**, *12*, 1887–1890; b) T. Dünnwald, A. H. Parham, F. Vögtle, *Synthesis* **1998**, *3*, 339–348; c) O. Lukin, T. Kubota, Y. Okamoto, F. Schelhase, A. Yoneva, W. M. Müller, U. Müller, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4681–4684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4252–4245.
- [9] a) C. A. Schalley, W. Reckien, S. Peyerimhoff, B. Baytekin, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4777–4789; b) G. M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 395–398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 383–386.
- [10] C. Seel, A. H. Parham, O. Safarowsky, G. M. Hübner, F. Vögtle, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7236–7242.
- [11] a) F. Vögtle, T. Dünnwald, M. Händel, R. Jäger, S. Meier, G. Harder, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 640–643; b) R. Schmieder, G. Hübner, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3741–3743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3528–3530; c) Y. Nagawa, J. Suga, K. Hiratani, E. Koyama, M. Kaneko, *Chem. Commun.* **2005**, 749–751; d) S. Anderson, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2075–2078; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1956–1959.
- [12] a) F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1995**, 739–743; b) D. Tuncel, J. H. G. Steinke, *Chem. Commun.* **2002**, 496–497.
- [13] O. Lukin, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1480–1501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1456–1477.
- [14] Der Name „Bonnan“ wurde zur Erinnerung an Bonn als ehemalige Bundeshauptstadt und Sitz des Kekulé-Instituts der Universität Bonn gewählt: Die Brücke zwischen den beiden Bonnan-Reifen symbolisiert Bonn als „Brücken-Hauptstadt“ im Zeitraum 1949–1999. – Ein Klassifikationssystem als Grundlage für eine Nomenklatur von Rotaxan-basierten komplexen Systemen auf der Basis früherer Vorschläge^[16] findet sich in den Hintergrundinformationen.
- [15] a) C. Reuter, A. Mohry, A. Sobanski, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1674–1682; b) C. Yamamoto, Y. Okamoto, T. Schmidt, R. Jäger, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10547–10548.
- [16] O. Safarowsky, B. Windisch, A. Mohry, F. Vögtle, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 437–444.
- [17] Auch die Synthese des Bis(ethylenglycol)-verbrückten Bonnans **11C** gelang, aber die Reinigung erwies sich wegen geringer Löslichkeit der Verbindung als schwierig.
- [18] T. Zhang, C. Kientzy, P. Franco, A. Ohnishi, Y. Kagamihara, H. Kurosawa, *J. Chromatogr. A* **2005**, *1075*, 65–75.