

Rotaxane

DOI: 10.1002/ange.200602166

Vierfache [2]Rotaxane von Calix[4]arenen durch Ringschluss**

Olena Molokanova, Myroslav O. Vysotsky,*
Yudong Cao, Iris Thondorf und Volker Böhmer*

Die Synthese topologisch interessanter Moleküle,^[1] z.B. (mehrfacher) Catenane oder Rotaxane, ist nicht nur eine intellektuelle Herausforderung: Mechanisch verknüpfte Ensembles dieser Art, in denen die molekularen Untereinheiten (die verketteten Ringe oder Räder und Achsen) eine gewisse gegenseitige Beweglichkeit haben, wurden vielfach als „molekulare Maschinen“ vorgeschlagen.^[2] Mögliche Anwendungen, von zwei-^[3] oder mehrstufigen^[4] „molekularen Schaltern“ über nanomechanische Apparate^[5] bis hin zur Informationsspeicherung^[6] werden diskutiert. Auch in der (belebten) Natur kennt man zahlreiche Beispiele topologisch komplexer Moleküle.^[7,8]

Kürzlich konnten wir zeigen,^[9–12] dass die Ausrichtung der beiden Moleküle in Homo- und Heterodimeren aus Tetraharnstoff-Calix[4]arenen (**1**; Abbildung 1a) genutzt werden kann, um reaktive Gruppen an den Harnstoffresten R selektiv zu verknüpfen, z.B. Alkenylreste durch Metathesereaktion.^[13,14]

Die ausschließliche Bildung von Heterodimeren in einer 1:1-Mischung von Tetra(arylharnstoff)- (**1**) und Tetra(tosylharnstoff)-Calix[4]arenen (**2**) ist lange bekannt.^[15] Die Metathese der Alkenylgruppen in Heterodimeren aus **1a** oder **1b** mit **2** als Templat ergab die Di- und Tetraschlaufen-Derivate **3** bzw. **4** in hohen Ausbeuten.^[9] Aus sterischen Gründen bilden **3** und **4** keine Homodimere, da die Schlaufen hierzu in ungünstiger Weise überlappen müssten. Folglich bilden sie Heterodimere mit **1** (oder **2**), da dies der einzige Weg ist, alle Harnstoffeinheiten durch Wasserstoffbrücken zu „sättigen“. Dies konnte genutzt werden, um durch Metathese und anschließende Hydrierung multiple Catenane in ausgezeichne-

[*] O. Molokanova, Dr. M. O. Vysotsky, Dr. Y. Cao, Dr. V. Böhmer
Abteilung für Lehramtskandidaten der Chemie
Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-25419
E-Mail: vysotsky@mail.uni-mainz.de
vboehmer@mail.uni-mainz.de

Priv.-Doz. Dr. I. Thondorf

Institut für Biochemie

Fachbereich Biochemie/Biotechnologie

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Kurt-Mothes-Straße 3, 06099 Halle (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG; Bo 523/14) für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

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

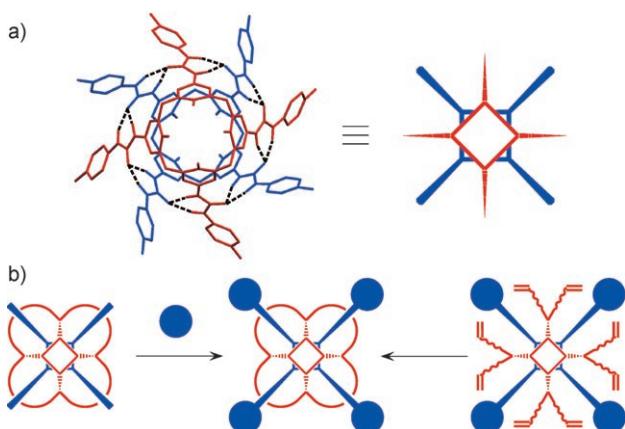
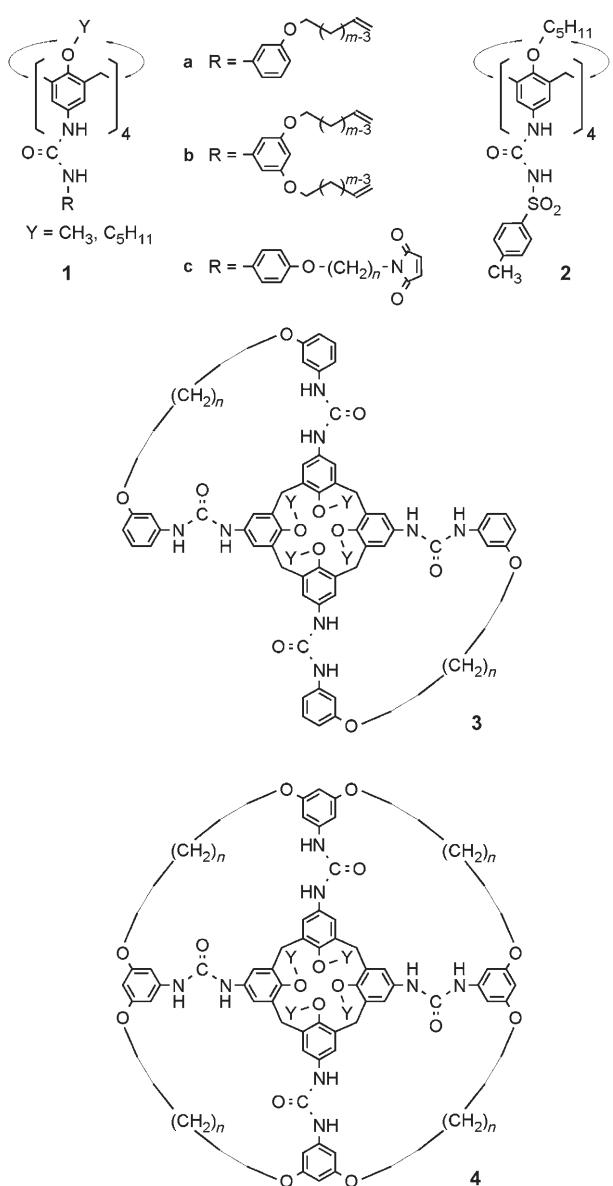


Abbildung 1. a) Über Wasserstoffbrücken gebundene Dimere von Tetraharnstoff-Calix[4]arenen; Sicht vom engen Rand und schematische Darstellung. b) Schematische Darstellung der Synthese von vierfachen [2]Rotaxanen durch die Anbringung voluminöser Reste („blockieren“) oder durch vierfachen Ringschluss („umklammern“).



ten Ausbeuten zu synthetisieren. Andererseits konnten aus Heterodimeren von **4** und **1c** leicht vierfache [2]Rotaxane erhalten werden. Die notwendigen voluminösen Endgruppen wurden durch Diels-Alder-Cycloaddition mit Tetraalkoxyanthracen erhalten,^[12] eine Strategie, die man als „blockieren“ oder „verstopfen“ („stoppering“) bezeichnen kann. Wie in Abbildung 1b gezeigt, sollte es möglich sein, solche vierfachen [2]Rotaxane auch durch Ringschlussreaktion („umklammern“) zu erhalten. Wir beschreiben hier die ersten, zufällig gefundenen Beispiele.

Normalerweise wird **4** (nach Metathese und Hydrierung der Doppelbindungen) unter Wasserstoffbrückenbrechenden Bedingungen vom Templat **2** gelöst, z.B. mit THF als Lösungsmittel. Die Verbindung kann anschließend leicht isoliert und säulenchromatographisch gereinigt werden. Für Reaktionen mit den Dialkenylverbindungen **1b** ($m=4, 5$) war jedoch keine solche Trennung möglich. Die chromatographische Reinigung lieferte in diesen Fällen in bemerkenswert hoher Ausbeute (55–88 %) ein Produkt, das noch immer ein Dimer mit eingeschlossenem Gast war, wie durch ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt wurde. Offensichtlich können die erwarteten Verbindungen **4** mit 6 oder 8 Methylengruppen ($n=2m-2=6, 8$) in den Etherbrücken nicht von den Tosylharnstoffarmen rutschen, sodass die Rotaxane **5a–d** erhalten wurden (Abbildung 2). Ein möglicher Grund könnte die tetraedrische Anordnung der Substituenten am Schwefelatom sein (N–S–C–Winkel ca. 109°, siehe Abbildung 3).

Zwar erhielten wir mehrere Einkristalle der Rotaxane **5a–d**, konnten ihre Struktur aber nicht lösen. Strukturinformationen liefern jedoch die Moleküldynamik(MD)-Simulationen^[16] von **5b** und **5d**. Abbildung 3 zeigt das zeitliche Mittel der Konformation von **5b**. Es wird deutlich, dass die aliphatischen Ketten $-(\text{CH}_2)_n-$, die die Arylreste von **4** verbinden, an den Tosylgruppen von **2** „hängen“, obwohl diese wegen ihres Volumens nicht zu groß sind, um durch die Schlaufen zu rutschen (wie für Tolylderivate gezeigt wurde). Anders als Kapseln, die aus zwei Molekülen **1** zusammengesetzt sind, können in **5b** und **5d** zusätzliche intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Harnstoffprotonen von **4** und den Sulfonat-Sauerstoffatomen von **2** gebildet werden. Aufgrund der N–H···O-Abstände und -Winkel sollten diese Wasserstoffbrücken sogar stärker sein als die üblichen zur Harnstoff-Carbonylgruppe. Das unterschiedliche Wasserstoffbrückenmuster bewirkt eine Vergrößerung der Kapsel um ca. 30–35 % (260–270 Å³) im Vergleich zu **1–1**-Kapseln und ermöglicht so den Einschluss von mehr als einem Gastmolekül (siehe unten). Die Wechselwirkungsenergien der Calixarene haben in beiden Fällen nahezu den gleichen Wert (**5b**: $\Delta E = (-227.7 \pm 4.8)$ kcal mol⁻¹, **5d**: $\Delta E = (-229.4 \pm 5.2)$ kcal mol⁻¹), was zeigt, dass die beiden Moleküle, die das vierfache Rotaxan aufbauen, mehr oder weniger „ungespannt“ sind.

Interessanterweise enthalten die Rotaxane **5c,d** mit Schlaufen von acht Methylengruppen Ethylacetat als Gast (wie das MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt), obwohl die Metathese in Dichlormethan durchgeführt wurde. Offensichtlich wurde der ursprüngliche Gast während der chromatographischen Aufarbeitung mit Ethylacetat/Hexan-Ge-

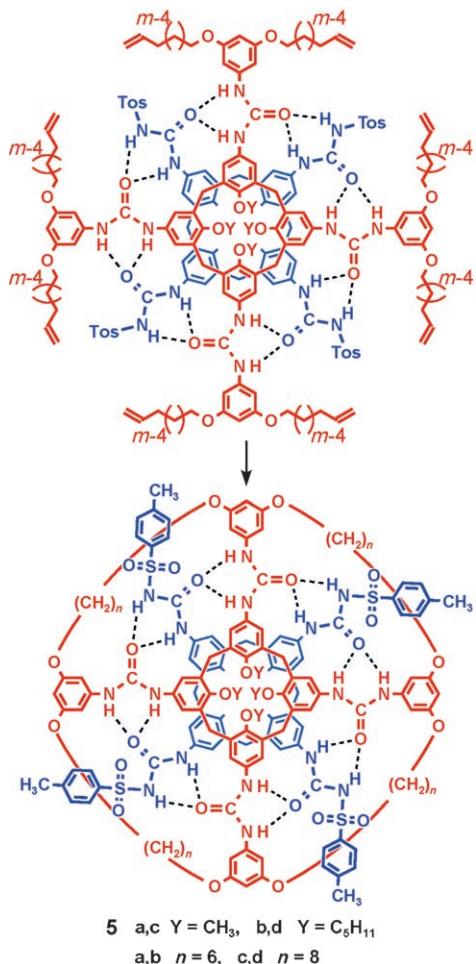


Abbildung 2. Synthese von vierfachen [2]Rotaxanen **5** durch Metathese und anschließende Hydrierung. (OY wurde der Übersichtlichkeit halber teilweise weggelassen.)

mischen als Eluens ausgetauscht. Der Einschluss von Ethylacetat zeigt sich auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$. Im Fall von **5d** wird es in einer Reaktion erster Ordnung ($\tau_{1/2} = 32$ min) gegen das Lösungsmittel ausgetauscht, während die Kapsel selbst sich unter diesen Bedingungen wegen ihrer vierfachen [2]Rotaxan-Struktur^[17] als (relativ) stabil erweist (siehe unten).

Für die Rotaxane **5a,b** ($n = 6$) ist ein Gastaustausch unter ähnlichen Bedingungen offensichtlich nicht möglich, denn die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ändern sich nicht mit der Zeit.^[18] **5a** enthält zwei eingeschlossene Dichlormethanmoleküle pro Kapsel, wie der entsprechende Peak im Massenspektrum zeigt. Dies ist das erste Beispiel für den Einschluss von zwei Gastmolekülen im Innern eines Dimers aus Tetraharnstoff-Calix[4]arenen.^[19] Bei **5b** entspricht ein zusätzlicher Peak mit geringerer Intensität einer Spezies mit einem eingeschlossenen CH_2Cl_2 -Molekül. Das Vorhandensein von zwei Rotaxan-Komplexen wird eindeutig durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 belegt. Integration geeigneter Signale führt zu einem Verhältnis von $[\text{5b}@2\text{CH}_2\text{Cl}_2]/[\text{5b}@\text{CH}_2\text{Cl}_2] = 3:1$.

Wie üblich für dimere Kapseln von Tetraharnstoff-Calix[4]arenen^[20] (und allgemein für Käfigverbindungen mit aromatischen Wänden^[21]) sind die $^1\text{H-NMR}$ -Signale wegen

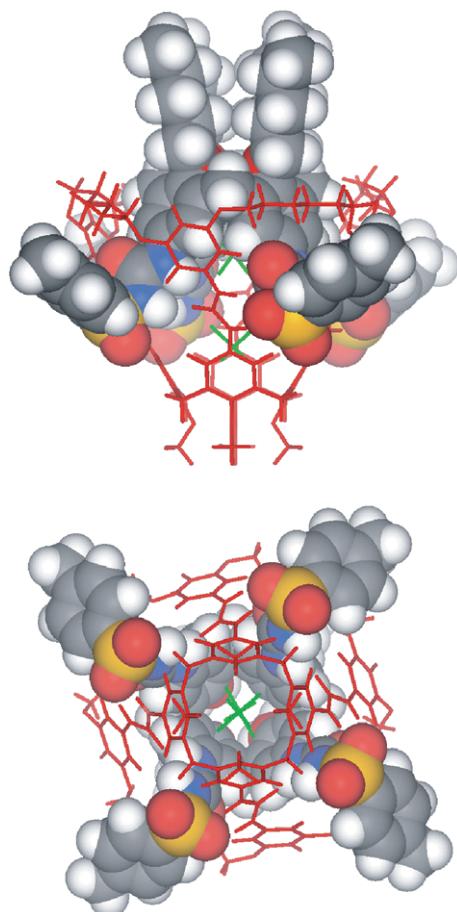


Abbildung 3. Molekulargestalt von Rotaxan **5b**, erhalten durch MD-Simulation eines Ensembles aus **4** (rot, Stabmodell) und **2** (Kaltottenmodell; grau C, weiß H, orange S, rot O, blau N) unter Einschluss zweier Gastmoleküle Dichlormethan (grün); oben: Seitenansicht; unten: Sicht vom engen Rand von **4**.

der Abschirmung durch die π -Elektronensysteme hochfeld-verschoben. Im vorliegenden Fall können wir zum ersten Mal solche $\Delta\delta$ -Werte für die Rotaxane **5** in THF angeben, einem Lösungsmittel, in dem es keine heterodimeren Kapseln wie **4·2** gibt. Für in **5b** eingeschlossenes CH_2Cl_2 wird für den 1:1-Komplex ($\Delta\delta = -3.23$ ppm) wie auch für den 1:2-Komplex ($\Delta\delta = -3.30$ ppm) jeweils ein Singulett beobachtet. Offensichtlich führt die Füllung mit zwei Molekülen zu einem „engeren“ Kontakt zu den aromatischen Wänden, ermöglicht aber immer noch eine „freie“ Rotation beider Moleküle. Für Ethylacetat in **5d** findet man drei Werte, $\Delta\delta = -4.54$ (COCH_3), -3.47 (CH_2CH_3) und -2.13 ppm. Dies lässt darauf schließen, dass die CH_2 -Gruppen hauptsächlich eine „äquatoriale“ Position einnehmen (ausgerichtet auf den Harnstoffgürtel),^[20] während die Methylgruppen der Acetylreste der eingeschlossenen Ethylacetatmoleküle hauptsächlich auf die aromatischen Ringe/ π -Elektronen ausgerichtet sind. Im zeitlichen Mittel nehmen die CH_2CH_3 -Protonen eine Mittelstellung ein.

Normalerweise wurden die Rotaxane nach der Hydrierung isoliert, um Komplikationen durch *cis/trans*-Isomere zu vermeiden. Es lohnt sich aber, auch einen Blick auf die ur-

sprünglichen Produkte der Metathese zu werfen. Für **5d'** (die Vorstufe von **5d**) findet man sechs Singulets (mit unterschiedlicher Intensität) für die COCH₃-Gruppe des eingeschlossenen Ethylacetats (¹H-NMR, CD₂Cl₂), die den sechs Isomeren von **5d'** entsprechen könnten, die für alle Kombinationen von *cis/trans*-Doppelbindungen zu erwarten sind. Obwohl nicht streng bewiesen, scheint dies plausibel. Für die nicht hydrierten Rotaxane **5b'** (eine 3:1-Mischung aus zwei Komplexen, siehe oben), entsprechen die Signale der Hauptkomponente einer C₄-symmetrischen Spezies, im Einklang mit der Bildung nur eines Isomers mit vier identischen Doppelbindungen (vermutlich in *trans*-Konfiguration). Dies würde bedeuten, dass die (kleine) Schlaufenweite die Konfiguration der gebildeten Doppelbindungen bestimmt.

Ein eventuelles Abfädeln des Rings von der Achse, und damit die Stabilität eines Rotaxans, kann vom Lösungsmittel abhängen.^[22] In anderen Wasserstoffbrücken brechenden Lösungsmitteln als THF wurden drastische Unterschiede in der Stabilität von **5a,b** gegenüber der von **5c,d** gefunden. Löst man **5a** oder **5b** in [D₅]Pyridin oder [D₆]DMSO, beeinflusst das deren Rotaxanstruktur nicht. Das ¹H-NMR-Spektrum von **5b** in [D₅]Pyridin zeigt innerhalb von drei Wochen bei 25°C keine Änderungen, während **5a** eines der beiden CH₂Cl₂-Moleküle mit einer geschätzten Halbwertszeit von 12 Tagen verliert. Dies zeigt, dass die Kapsel mit Methoxygruppen etwas flexibler ist. Dagegen beobachtet man bei **5c,d** unmittelbar nach dem Auflösen nur die Signale von „monomerem“ **4** und von **2**.^[23] Zwar sind Pyridin und DMSO stärkere Wasserstoffbrücken-Acceptoren als THF, als Ursache für die schnelle Dissoziation muss aber wohl eine grundsätzliche Änderung der Konformation und/oder der Flexibilität wegen der unterschiedlichen Solvation angenommen werden.

Wir haben gezeigt, dass vierfache [2]Rotaxane durch vierfachen Ringschluss (Metathese) von octaalkenylsubstituierten Tetraharnstoff-Calix[4]arenen (**1b**) erhältlich sind, wenn man deren Präorganisation in Heterodimeren mit dem Tetra(tosylharnstoff)-Calix[4]aren **2** nutzt. Die neue Strategie ermöglicht kürzere Achsen und kleinere Ringe als bei den (schematisch) gleichen vierfachen [2]Rotaxanen, die man durch „Einfädeln“ und „Blockieren“ erhält.^[12] Damit wird das ganze Ensemble nicht nur in Lösungsmitteln, die Wasserstoffbrücken brechen, stabil – auch der Austausch von Gastmolekülen kann vollständig unterdrückt werden. Die vierfachen [2]Rotaxane können als mechanisch verknüpfte Analoga zu (Hemi-)Carceranden betrachtet werden. Dies eröffnet unter anderem eine einfache Möglichkeit, eingeschlossene Gastmoleküle auch in polaren, protischen Lösungsmitteln zu haben, wo sie dann auf Wunsch freigesetzt werden können.

Experimentelles

Synthese von **5a**: **2** (0.294 g, 0.190 mmol) und **1b** (0.200 g, 0.127 mmol) wurden in 400 mL Dichlormethan gelöst und 48 h bei Raumtemperatur gerührt (um eine vollständige Bildung des Heterodimers sicherzustellen). Durch die Lösung wurde 30 min Stickstoff geleitet, der Grubbs-Katalysator (0.042 g, 0.051 mol, gelöst in 5 mL Dichlormethan) wurde zugegeben und das Durchleiten von Stickstoff

noch 30 min fortgesetzt. Nach 48 h im Dunkeln wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 5 mL Dichlormethan gelöst und der Katalysator durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat/Hexan 2:1) entfernt. Das Produkt wurde in 20 mL Toluol gelöst und nach Zugabe von PtO₂ (0.052 g) 24 h unter Wasserstoff (1 atm) gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand erneut in 5 mL Dichlormethan gelöst und durch Säulenchromatographie (Ethylacetat/Hexan 1:3) gereinigt, um die letzten Katalysatorreste zu entfernen. Ausbeute 0.321 g (79%), charakterisiert als Komplex mit Dichlormethan.

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Benzol, 295 K): δ = 11.25 (s, 4H; NH), 8.89 (s, 4H; NH), 8.35 (d, ⁴J(H,H) = 2.4 Hz, 4H; CH_{Calix}), 8.27 (s, 4H; NH), 8.15 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 8H; CH_{Tolyl}), 7.84 (s, 4H; NH), 7.69 (d, ⁴J(H,H) = 2.4 Hz, 4H; CH_{Calix}), 7.60 (br.t, 4H; CH), 7.16 (d, Überlappung mit dem Lösungsmittelsignal, 4H; CH_{Calix}), 7.07 (br.t, 4H; CH), 6.88 (d, ³J(H,H) = 8.5 Hz, 8H; CH_{Tolyl}), 6.28 (br.t, 4H; CH), 5.25 (d, ⁴J(H,H) = 2.4 Hz, 4H; CH_{Calix}), 4.46 (d, ²J(H,H) = 11.7 Hz, 4H; ArCH₂Ar), 4.26 (d, ²J(H,H) = 11.6 Hz, 4H; ArCH₂Ar), 4.23 (m, 4H; OCH₂), 4.00 (dt, ²J(H,H) = 12.1 Hz, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 4H; OCH₂ (Schlaufe)), 3.76 (d, ²J(H,H) = 12.5 Hz, 4H; ArCH₂Ar), 3.73 (s und m, 20H; OCH₃, OCH₂), 3.44 (br.m, 4H; CH₂ (Schlaufe)), 3.04 (br.m, 4H; CH₂ (Schlaufe)), 2.84 (d, ²J(H,H) = 11.7 Hz, 4H; ArCH₂Ar), 2.61 (s, 4H; eingeschlossenes CH₂Cl₂), 2.33 (br.m, 4H; CH₂ (Schlaufe)), 1.96 (s und m, 20H; ArCH₃, CH₂), 1.51 (br.m, 4H; CH₂ (Schlaufe)), 1.36 (quin, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 8H; CH₂), 1.28 (m, 8H; CH₂), 0.94 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 12H; CH₃), 0.80 (br.m, 16H; CH₂ (Schlaufe)), 0.59 (br.m, 4H; CH₂ (Schlaufe)), 0.13 ppm (br.m, 4H; CH₂ (Schlaufe)).

MALDI-TOF (*m/z*): ber.: 3305.39 [M+Ag+2(CH₂Cl₂)]⁺; gef.: 3305.03.

Eingegangen am 31. Mai 2006,
veränderte Fassung am 20. Juli 2006
Online veröffentlicht am 25. Oktober 2006

Stichwörter: Calixarene · Metathese · Molekulare Kapseln · Rotaxane · Wasserstoffbrücken

- [1] *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [2] a) V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405–414; b) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477–487; c) C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 465–476.
- [3] J. W. Choi, A. H. Flood, D. W. Steuerman, S. Nygaard, A. B. Braunschweig, N. N. P. Moonen, B. W. Laursen, Y. Luo, E. Delionno, A. J. Peters, J. O. Jeppesen, K. Xu, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 261–279.
- [4] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature* **2003**, *424*, 174–179.
- [5] a) N. C. Seeman, *Trends Biochem. Sci.* **2005**, *30*, 119–125; b) T. J. Huang, B. Brough, C.-M. Ho, Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, M. Baller, S. Magonov, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5391–5393; c) J. D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *303*, 1845–1849.
- [6] a) C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, J. R. Heath, *Science* **1999**, *285*, 391–394; b) C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, *289*, 1172–1175.
- [7] a) D. A. Koster, V. Croquette, C. Dekker, S. Shuman, N. H. Dekker, *Nature* **2005**, *434*, 671–674; b) A. Bergerat, B. de Massy, D. Gadelle, P. C. Varoutas, A. Nicolas, P. Forterre, *Nature* **1997**, *386*, 414–417.

- [8] W. R. Wikoff, L. Lijas, R. L. Duda, H. Tsuruta, R. W. Hendrix, J. E. Johnson, *Science* **2000**, *289*, 2129–2133.
- [9] A. Bogdan, M. O. Vysotsky, L. Wang, V. Böhmer, *Chem. Commun.* **2004**, 1268–1269.
- [10] M. O. Vysotsky, A. Bogdan, T. Ikai, Y. Okamoto, V. Böhmer, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3324–3330.
- [11] L. Wang, M. O. Vysotsky, A. Bogdan, M. Bolte, V. Böhmer, *Science* **2004**, *304*, 1312–1314.
- [12] C. Gaeta, M. O. Vysotsky, A. Bogdan, V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13136–13137.
- [13] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–23.
- [14] Beispiele für Metathesereaktionen in supramolekularen Systemen: a) B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1365–1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1308–1310; b) D. A. Leigh, P. J. Lusby, S. J. Teat, A. J. Wilson, J. K. Y. Wong, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1586–1591; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1538–1543; c) T. D. Clark, K. Kobayashi, M. R. Ghadiri, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 782–792; d) M. S. Wendland, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1389–1390; e) S. C. Zimmerman, M. S. Wendland, N. A. Rakow, I. Zharov, K. S. Suslick, *Nature* **2002**, *418*, 399–403; f) X.-Z. Zhu, C.-F. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13158–13159.
- [15] a) R. K. Castellano, B. H. Kim, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12671–12672; b) R. K. Castellano, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3657–3663.
- [16] MD-Simulationen von **5a** und **5c** mit zwei Dichlormethan-Gastmolekülen wurden in einem rechteckigen Behälter aus Chloroformmolekülen durchgeführt. Zu Einzelheiten siehe Lit. [20].
- [17] Die Kapsel dissoziiert in THF mit einer geschätzten Halbwertszeit von 10–20 Tagen.
- [18] In siedendem Ethylacetat sind nach 60 h ungefähr 20 % der ursprünglichen Gastmoleküle ausgetauscht.
- [19] Einschluss von mehreren Gästen in große, über Wasserstoffbrücken gebundene Kapseln: a) S. K. Körner, F. C. Tucci, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 187–195; b) A. Scarso, A. Shivanuk, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13981–13983; c) L. Avram, Y. Cohen, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 219–222.
- [20] F. Broda, M. O. Vysotsky, V. Böhmer, I. Thondorf, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2424–2432, zit. Lit.
- [21] a) J. A. Bryant, M. T. Blanda, M. Vincenti, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2167–2172; b) C. Naumann, S. Place, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 16–17; c) D. Ajami, T. Iwasawa, J. Rebek, Jr., *Proc. Natl. Acad. USA* **2006**, *103*, 8934–8936.
- [22] a) P. R. Ashton, M. Bělohradský, D. Philp, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1269–1274; b) M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Bělohradský, M. T. Gandolfi, O. Kocian, L. Prodi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 302–310.
- [23] Interessanterweise wird eine dimere Kapsel aus zwei voluminösen Tetra(tritylharnstoff)-Calix[4]arenen mit Tetramethylammonium als Guest in THF schnell zerstört, während sie in $[D_6]DMSO$ sehr stabil ist; siehe: M. O. Vysotsky, I. Thondorf, V. Böhmer, *Chem. Commun.* **2001**, 1890–1891.