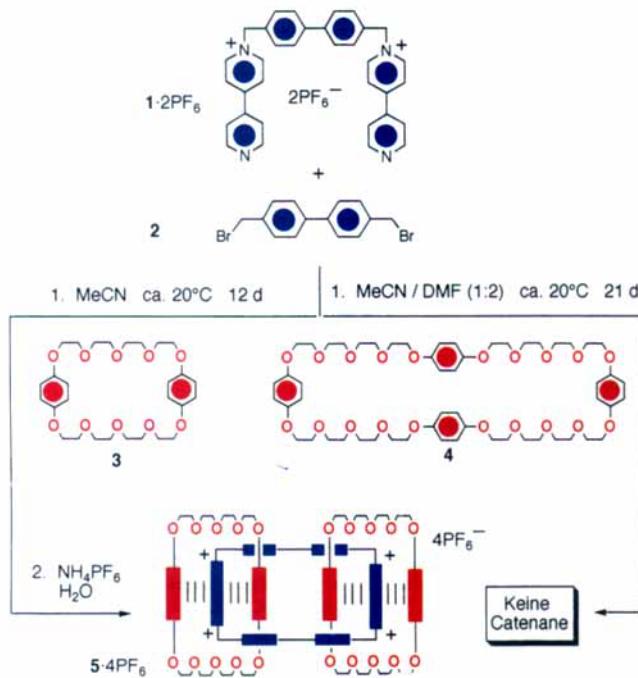


- [4] A. Earnshaw, P. C. Hewlett, E. A. King, L. F. Larkworthy, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 241–246; E. Ochiai, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 1727–1739.
 [5] K. Putyera, G. Plesch, M. Vanickova, M. Valko, M. Zikmund, *Proc. XIII Conf. Coord. Chem. (Smolenice)* **1991**, 239–242.
 [6] Überlappungen zwischen dem Zoolithkäfig und dem Gastkomplex wurden mit den Programmen Chem3D (Chemical Design Ltd.) und Hyperchem V.3.0 (Autodesk Inc.) abgeschätzt; verwendet wurde das MM+ -Kraftfeld, d. h. eine ergänzte Version von Allingers MM2(91)-Kraftfeld (N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8127). Die kristallographisch bestimmten Startstrukturen der Komplexe stammen aus R. Cini, P. Orioli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2563–2566; M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, A. Ripamonti, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1069–1074.
 [7] J. Newsam, M. Treacy, D. Vaughan, K. Strohmaier, W. Mortier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 493–494; F. Delprato, L. Delmotte, J. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, 10, 546–552.
 [8] B. Tovrog, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6765–6766.
 [9] B. Tovrog, D. Ktiko, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5144–5153; R. Niswander, L. Taylor, *J. Magn. Reson.* **1977**, 26, 491–503.

Zweistufige Selbstassoziation von [4]- und [5]Catenanen **

David B. Amabilino, Peter R. Ashton, Anatoli S. Reder, Neil Spencer und J. Fraser Stoddart *

Während Polyrotaxane^[1] bereits auf breites Interesse^[2] gestoßen sind, gibt es für Polycatenane^[3] bislang noch keinen überzeugenden präparativen Zugang. Polycatenane sind wohl



Schema 1. Templatgesteuerte Synthese des [3]Catenans **5 · 4PF₆** [5] sowie Scheitern der Versuche, aus **4** Catenane zu erhalten. Die in diesem Schema verwendeten symbolischen Darstellungen für chemische Substrukturen sind wie folgt definiert: *para*-Phenylringe ≡ kleine blaue Rechtecke, Bipyridiniumeinheiten ≡ große blaue Rechtecke, Hydrochinonringe ≡ rote Rechtecke.

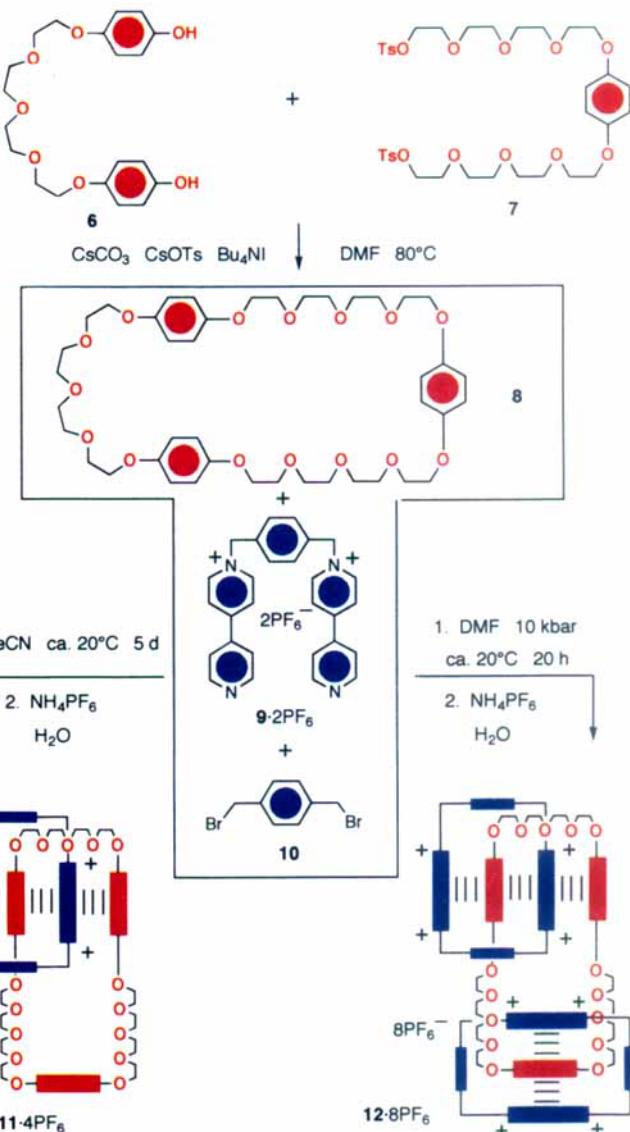
[*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, Dr. N. Spencer

School of Chemistry, The University of Birmingham
Edgbaston
Birmingham B15 2TT (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.

eines der reizvollsten Ziele eines Polymerchemikers überhaupt, denn in ihnen bestehen die Polymerketten aus einer Reihe von ineinandergreifenden Ringgliedern, genau wie die Ketten des täglichen Lebens.

Als wir anhand von Verbindungen wie **5 · 4PF₆** zeigen konnten^[4, 5], daß [3]Catenane durch Selbstassoziation^[6, 7] geeigneter Bausteine (**1 · 2PF₆**, **2** und **3** in Schema 1) auf bemerkenswert effiziente Weise zugänglich werden, schien sich damit auf den ersten Blick auch die Möglichkeit templatgesteuerter Polycatenansynthesen zu eröffnen. Während wir fanden, daß **4** als außergewöhnlich wirksames Templat^[5] für den Aufbau von einem oder zwei Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Makrocyclen um sich selbst herum fungieren kann, führte hingegen keine unserer zahlreichen Anstrengungen, z.B. ausgehend von **1 · 2PF₆** und **2**, Catenanprodukte von **4** mit Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenyl)-Ringen zu erhalten, zum Erfolg. Verantwortlich für die Fehlschläge dürften die Größe der beteiligten beiden Makrocyclen und die ausgeprägte Flexibilität von **4** sein. Vermutlich erreicht die molekulare Erkennung zwischen den Intermediaten, die sich beim Mischen stöchiometrischer Mengen von **1 · 2PF₆**,

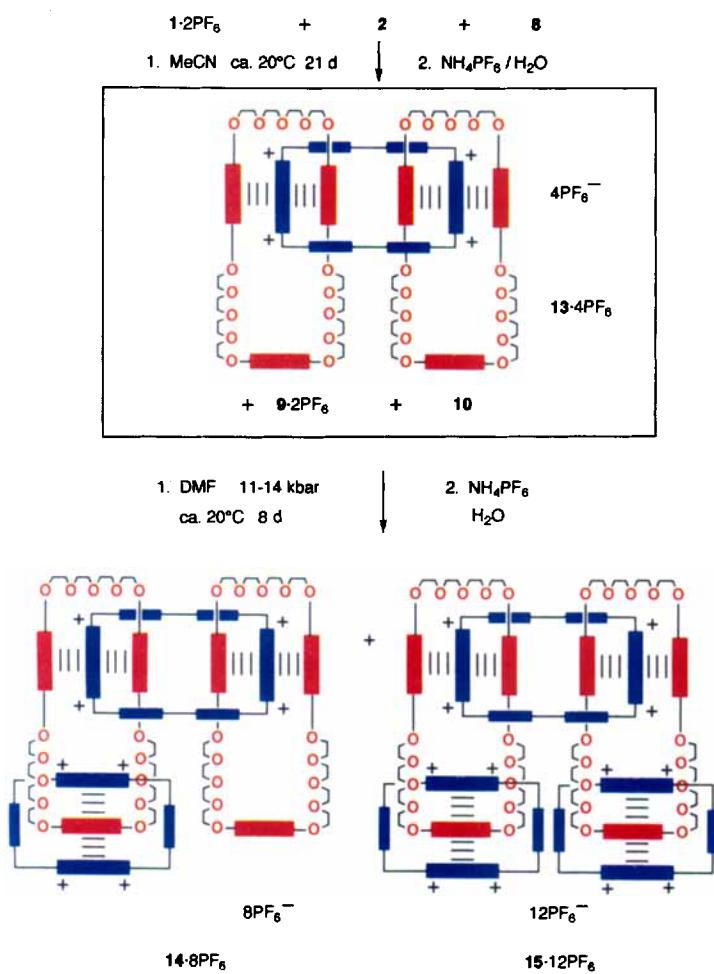


Schema 2. Caesium-templatgesteuerte Synthese von **8** aus dem Diphenol **6** und dem Ditosylat **7** sowie die templatgesteuerten Synthesen des [2]Catenans **11 · 4PF₆** und des [3]Catenans **12 · 8PF₆** aus **8**, **9 · 2PF₆** und **10**.

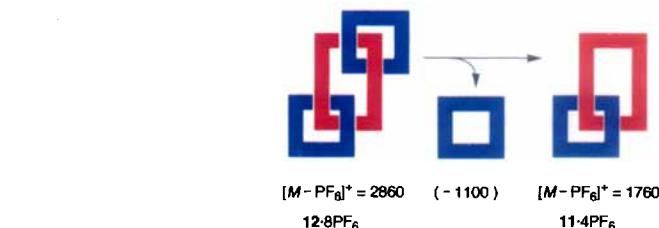
2 und **4** in Lösung bilden, nicht den kritischen Schwellenwert, der für den Ablauf eines effizienten molekularen Selbstassoziationsprozesses erforderlich ist. Angesichts dieser Umstände entschlossen wir uns zu prüfen, ob sich Tris-*p*-phenylen-[51]krone-15 **8**, das von der Struktur her zwischen dem erfolgreichen Bis-*p*-phenylen-[34]krone-10 **3** und dem „Versager“ Tetrakis-*p*-phenylen-[68]krone-20 **4** anzusiedeln ist, für templatgesteuerte Catenansynthesen eignet. Die Antwort ist „ja“! Wir berichten deshalb hier über: 1) die einstufige Selbstassoziation (Schema 2) des [2]Catenans **11** · 4PF₆ und des [3]Catenans **12** · 8PF₆; 2) die zweistufige Selbstassoziation (Schema 3) des [4]Catenans **14** · 8PF₆ und des [5]Catenans **15** · 12PF₆, die jeweils über das intermediäre [3]Catenan **13** · 4PF₆ verläuft; 3) über die Caesium-vermittelte phasentransferkatalysierte Synthese (Schema 2) von Tris-*p*-phenylen-[51]krone-15 **8** aus seinen unmittelbaren Vorstufen, dem Diphenol **6** und dem Ditosylat **7**; 4) über die Charakterisierung dieser neuen Catenane mit FAB-MS (FAB-MS = Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrometrie)^[18], LSIMS (LSIMS = Liquid-Secondary-Ion-Massenspektrometrie)^[19] und NMR-Spektroskopie^[10]; 5) über die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von **11** · 4PF₆, **12** · 8PF₆, **13** · 4PF₆, **14** · 8PF₆ und **15** · 12PF₆.

Der makrocyclische Polyether **8** wurde aus den leicht zugänglichen Vorstufen **6** und **7** in einer Ausbeute von 14% in Anle-

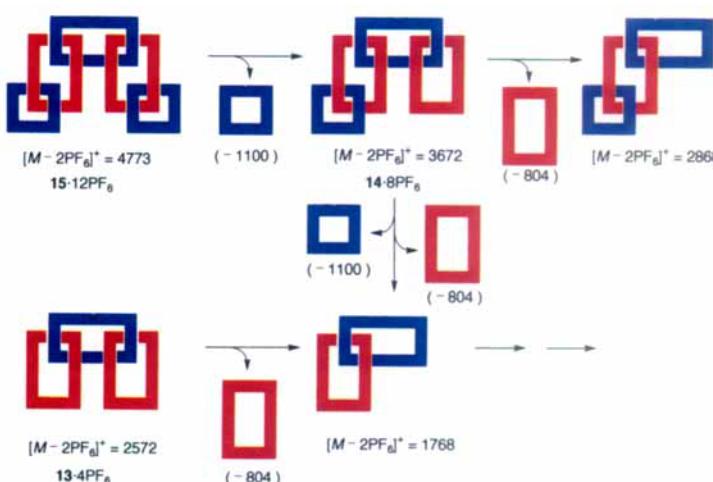
hung an eine Methode erhalten (Schema 2), nach der bereits die Herstellung von Tetrakis-*p*-phenylen-[68]krone-20 gelungen war.^[15] Da für den letztgenannten makrocyclischen Polyether bereits bekannt war, daß er bei Umsetzung mit **9** · 2PF₆ und **10** bei Normalbedingungen ein [2]Catenan, unter Ultrahochdruck dagegen ein [3]Catenan liefert, gingen wir bei der Catenanbildung mit **8** in ähnlicher Weise vor. Bei Normaldruck bildet sich durch Selbstassoziation aus **9** · 2PF₆, **10** und einem Überschuß von **8** das [2]Catenan **11** · 4PF₆ in 48% Ausbeute. Das [3]Catenan **12** · 8PF₆ wird dagegen *nur* unter Ultrahochdruckbedingungen (10 kbar) gebildet (15% Ausbeute an isoliertem Produkt), wenn **9** · 2PF₆ und **10** gegenüber **8** im Überschuß eingesetzt werden. Ermutigt durch diese Ergebnisse ließen wir **1** · 2PF₆, **2** und **8** (im Überschuß) in Acetonitril bei Raumtemperatur und Normaldruck reagieren (Schema 3), worauf wir – wenngleich in relativ geringer Ausbeute – das [3]Catenan **13** · 4PF₆ isolieren konnten^[11], das wiederum zur Schlüsselverbindung beim Aufbau des [4]Catenans **14** · 8PF₆ und des [5]Catenans **15** · 12PF₆ werden sollte: Aus der anschließenden Ultrahochdruckreaktion (11–14 kbar) von **13** · 4PF₆ mit einem Überschuß von **9** · 2PF₆ und **10** in Dimethylformamid (DMF) bei Raumtemperatur über acht Tage wurden **14** · 8PF₆ in 22% Ausbeute sowie eine Spur^[12] von **15** · 12PF₆ erhalten.



Schema 3. Zweistufige, templatgesteuerte Synthese, bei der sich ausgehend von **1** · 2PF₆, **2** und **8** zunächst das [3]Catenan **13** · 4PF₆ bildet; dieses wird mit **9** · 2PF₆ und **10** in das [4]Catenan **14** · 8PF₆ sowie in das [5]Catenan **15** · 12PF₆ überführt.



Schema 4. Primärfragmentierung von **12** · 8PF₆ zu **11** · 4PF₆ (siehe Schema 2). Das große rote Rechteck symbolisiert Tris-*p*-phenylen-[51]krone-15 **8**, das kleine blaue Rechteck steht für Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)tetakis(hexafluorophosphat).



Schema 5. Fragmentierungssequenzen, die in den FAB- und LSI-Massenspektren von **13** · 4PF₆, **14** · 8PF₆ und **15** · 12PF₆ beobachtet werden. Das große blaue Rechteck symbolisiert Cyclobis(paraquat-4',4'-biphenyl)tetakis(hexafluorophosphat). Die Bedeutung der anderen Rechtecke ist in der Legende zu Schema 4 definiert. Die Werte für $[M - 2PF_6]^+$ sind berechnet. Scheinbare arithmetische Abweichungen beruhen auf dem Umstand, daß die Zahlenangaben jeweils nur mit vier gültigen Stellen erfolgen.

Mit FAB-MS und LSIMS konnten alle neuen Catenane identifiziert und zwischen **11** · 4PF₆ und **12** · 8PF₆ sowie zwischen **13** · 4PF₆, **14** · 8PF₆ und **15** · 12PF₆ Querbeziehungen abgeleitet werden. Die massenspektrometrischen Daten sind in Tabelle 1 so angeordnet, daß einander entsprechende *m/z*-Werte in der gleichen Zeile stehen. Wie die verschiedenen Catenane durch stufenweise Ablösung einzelner Ringe während der FAB-MS- und LSIMS-Aufnahmen teilweise ineinander übergehen, ist in den Schemata 4 und 5 verdeutlicht. Die in Tabelle 1 aufgeführten Fragmentierungsmuster sind für Catenane sehr charakteristisch^[13, 14] und belegen damit zweifelsfrei die Identität aller [2]-, [3]-, [4]- und [5]Catenane.

Die ¹H-NMR-Spektren sämtlicher neuer Catenane weisen sowohl oberhalb als auch unterhalb von Raumtemperatur vielfältige Temperaturabhängigkeiten auf. Dies deutet auf Austauschprozesse zwischen funktionellen Untereinheiten hin, die mit unterschiedlichen Bewegungen der ineinander greifenden Ringe relativ zueinander einhergehen (z.B. Rotationen umeinander, pirouettenartige Bewegungen sowie Kipp- und Rüttelbewegungen)^[15].

Wir haben gezeigt, daß die gleichen effizienten molekularen Erkennungs- und Assoziationsprozesse, die bereits [2]- und [3]Catenane mit Hydrochinonringen als π -Donoren und Bipyridineinheiten als π -Acceptor hervorgebracht haben^[4–7, 15], bei entsprechend geschickter Abwandlung von „intelligenten“ Komponenten, auch erfolgreich auf die Synthese von Catenanen höherer Ordnung übertragbar sind. In der festen Überzeugung, daß es gelingen wird, durch strukturelle Verfeinerungen den Informationsgehalt^[16] der Moleküle zu erhöhen, glauben wir, daß Polycatenane schon bald eine alltägliche Sache sein werden.

Experimentelles

8: Eine Suspension von Cs₂CO₃ (16.3 g, 50 mmol) in wasserfreiem DMF (50 mL) unter Stickstoff wurde unter Rühren mit einer Lösung des Diphenols **6** [15] in wasserfreiem DMF (70 mL) versetzt und auf 60 °C erwärmt. Nach 30 min wurde festes CsOTs (3.0 g, 10.0 mmol) und festes Bu₄NI (0.2 g, 0.5 mmol) zugegeben. Dann wurde innerhalb von 2 h eine Lösung des Ditosylats **7** [5] (3.9 g, 5.0 mmol) in wasserfreiem DMF (80 mL) zugegeben und auf 80 °C erwärmt. Anschließend wurde drei Tage bei dieser Temperatur gerührt. Der Niederschlag wurde dann abfiltriert und mit DMF gewaschen (30 mL). Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand zwischen Toluol (250 mL) und Wasser (50 mL) verteilt. Die Toluollösung wurde getrocknet und der nach Einengen im Vakuum verbleibende Rückstand säulenchromatographisch gereinigt [SiO₂, Me₂CO/C₆H₁₄, (2.5:3)], worauf **8** als weißer Feststoff erhalten wurde (0.55 g, 14%, Schmp. 49–51 °C); Positiv-Ionen-FAB-MS: *m/z* 804 (M^+); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.64–3.72 (m, 24 H), 3.78–3.84 (m, 12 H), 4.02–4.09 (m, 12 H), 6.82 (s, 12 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 68.2, 69.8, 70.7, 70.8, 115.7, 153.1. – Bei späterer Durchführung derselben Vorschrift mit 1,4-Bis[2-(2-[2-(4-hydroxyphenoxy)-ethoxy]ethoxy]ethoxybenzol [5] und Tetraethylenglykolbistosylat als Ausgangsmaterialien wurde **8** in 30% Ausbeute erhalten.

11 · 4PF₆: **10** (38 mg, 0.14 mmol), gelöst in wasserfreiem MeCN (2 mL), wurde zu einer Lösung von **9** · 2PF₆ (88 mg, 0.12 mmol) und **8** (200 mg, 0.25 mmol) in wasserfreiem MeCN (5 mL) gegeben. Nach fünfätigem Röhren der Reaktionsmischung

Tabelle 1. Gegenüberstellung der *m/z*-Werte aus den FAB-MS- und LSIMS-Spektren von **11** · 4PF₆, **12** · 8PF₆, **13** · 4PF₆, **14** · 8PF₆ und **15** · 12PF₆ [a].

11 · 4PF ₆ [b]	12 · 8PF ₆ [b]	13 · 4PF ₆ [b]	14 · 8PF ₆ [c]	15 · 12PF ₆ [c]
2860 [$M - PF_6$] ⁺				4774 [$M - 2PF_6$] ⁺
2715 [$M - 2PF_6$] ⁺				4629 [$M - 3PF_6$] ⁺
2570 [$M - 3PF_6$] ⁺				4483 [$M - 4PF_6$] ⁺
2425 [$M - 4PF_6$] ⁺				4338 [$M - 5PF_6$] ⁺
1904 [M] ⁺			3818 [$M - PF_6$] ⁺	3818 [h]
1759 [$M - PF_6$] ⁺	1760 [d]		3672 [$M - 2PF_6$] ⁺	3673 [h]
1613 [$M - 2PF_6$] ⁺	1615 [d]		3527 [$M - 3PF_6$] ⁺	3528 [h]
1469 [$M - 3PF_6$] ⁺			3382 [$M - 4PF_6$] ⁺	
				3013 [i]
			2868 [f]	2868 [i]
			2723 [f]	2723 [i]
			2578 [f]	2577 [i]
		2861 [M] ⁺		
		2716 [$M - PF_6$] ⁺		
		2571 [$M - 2PF_6$] ⁺		
		2425 [$M - 3PF_6$] ⁺		
		2056 [e]		
		1911 [e]	1912 [g]	
		1767 [e]	1767 [g]	
		1620 [e]	1622 [g]	

[a] Die Fragmentierungsmuster der Catenane sollten mit den graphischen Darstellungen in Schema 4 und 5 verglichen werden. [b] Unter Lit. [8] sind experimentelle Details zur Aufnahme der FAB-Massenspektren dieser Catenane aufgeführt. [c] Unter Lit. [9] sind experimentelle Details zur Aufnahme der LSIMS-Spektren dieser Catenane aufgeführt. [d] Peaks, die die Bildung des [2]Catenans **11** · 4PF₆ durch Abspaltung eines Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Makrocyclus aus dem [3]Catenan **12** · 8PF₆ anzeigen. [e] Peaks, die die Bildung eines [2]Catenans durch Abspaltung von **8** aus dem [3]Catenan **13** · 4PF₆ anzeigen. Dieses [2]Catenan konnte tatsächlich isoliert und charakterisiert werden. Das Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum dieses Catenans zeigt eine sehr ähnliche Abfolge von Peaks. Die aufgeführten Peaks gehören zu dem entsprechenden Fragment, verringert um ein, zwei und drei PF₆[–]-Ionen. Siehe Lit. [11]. [f] Peaks, die die Bildung eines [3]Catenans durch Abspaltung von **8** aus dem [4]Catenan **14** · 8PF₆ anzeigen. Die aufgeführten Peaks gehören zu dem Fragment, verringert um zwei bzw. drei und vier PF₆[–]-Ionen. [g] Peaks, die die Bildung eines [2]Catenans durch Abspaltung von **8** und eines Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Makrocyclus aus dem [4]Catenan **14** · 8PF₆ anzeigen. Dieses [2]Catenan konnte tatsächlich isoliert und charakterisiert werden. Das FAB-Massenspektrum dieses Catenans zeigt eine sehr ähnliche Abfolge von Peaks. Die aufgeführten Peaks korrespondieren mit der Abspaltung von einem, zwei und drei PF₆[–]-Ionen aus dem Fragment. [h] Peaks, die die Bildung des [4]Catenans **15** · 12PF₆ durch Abspaltung eines Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Makrocyclus aus dem [5]Catenan **15** · 12PF₆ anzeigen. Die aufgeführten Peaks korrespondieren mit der Abspaltung von einem, zwei, drei und vier PF₆[–]-Ionen aus dem Fragment. [i] Peaks, die die Bildung eines [3]Catenans durch Abspaltung von **8** und einem Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Makrocyclus aus dem [5]Catenan **15** · 12PF₆ anzeigen. Die aufgeführten Peaks korrespondieren mit der Abspaltung von einem, zwei, drei und vier PF₆[–]-Ionen aus dem Fragment.

bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende rote Feststoff einer Säulenchromatographie unterworfen [SiO₂, MeOH/2 n wäßriges NH₄Cl/MeNO₂ (7:2:1)]. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt in Wasser (10 mL) gelöst. Die resultierende Lösung wurde mit gesättigter wäßriger NH₄PF₆-Lösung bis zur vollständigen Ausfällung des Produktes versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wonach **11** · PF₆ als roter Feststoff anfiel (110 mg, 48%, Schmp. > 250 °C); Positiv-Ionen-FAB-MS: *m/z* 1904, 1759, 1613, 1469 für [M]⁺, [$M - PF_6$]⁺, [$M - 2PF_6$]⁺ bzw. [$M - 3PF_6$]⁺; ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ = 3.50–4.10 (m, 52 H), 6.01 (s, 8 H), 6.60 (br s, 8 H), 7.96 (s, 8 H), 8.15 (d, J = 7 Hz, 8 H), 9.30 (d, J = 7 Hz, 8 H); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃): δ = 65.7, 70.6, 71.3, 115.9, 126.6, 128.5, 128.6, 130.5, 130.7, 131.3, 131.8, 137.7, 145.7, 147.2, 151.5.

12 · 8PF₆: **10** (300 mg, 1.16 mmol), **9** · 2PF₆ (750 mg, 1.06 mmol) und **8** (170 mg, 0.21 mmol) wurden in wasserfreiem DMF (10 mL) gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur 20 h unter 10 kbar gesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt [SiO₂, MeOH/2 n wäßriges NH₄Cl/DMF (4:5:2)]. Nach Austausch der Geigenionen, wie oben für **11** · 4PF₆ beschrieben, wurde reines **12** · 8PF₆ als roter Feststoff isoliert (92 mg, 15%, Schmp. > 250 °C); Positiv-Ionen-FAB-MS: *m/z* 2860, 2715, 2570, 2425 für [$M - PF_6$]⁺, [$M - 2PF_6$]⁺, [$M - 3PF_6$]⁺ bzw. [$M - 4PF_6$]⁺; ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 53 °C): δ = 3.64–4.03 (m, 48 H), 4.74 (br s, 12 H), 6.05 (s, 16 H), 8.03 (s, 16 H), 8.22 (d, J = 7 Hz, 16 H), 9.32 (d, J = 7 Hz, 16 H); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃): δ = 65.8, 67.9, 70.7, 71.2, 71.5, 114.5, 126.9, 131.9, 137.8, 145.8, 147.7, 152.1.

13 · 4PF₆: Zu einer Lösung von **1** · 2PF₆ (0.65 g, 0.83 mmol) und **8** (2.0 g, 2.5 mmol) in wasserfreiem MeCN (20 mL) wurde **2** (0.31 g, 0.91 mmol), gelöst in wasserfreiem MeCN (5 mL), gegeben. Anschließend wurde, mit Ausnahme der Reaktionszeit (in diesem Fall 21 Tage), verfahren wie oben für die Herstellung von **11** · 4PF₆ beschrieben. **13** · 4PF₆ wurde danach als roter Feststoff isoliert (83 mg, 3.5%, Schmp.

>250 °C); Positiv-Ionen-FAB-MS: m/z 2861, 2716, 2571, 2425 für $[M]^+$, $[M - PF_6]^+$, $[M - 2PF_6]^+$ bzw. $[M - 3PF_6]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 3.57 - 3.78$ (m, 9H, 6.02 (s, 8H), 7.83 - 7.90 (AB-System, $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, 16H), 8.13 (d, $J = 7$ Hz, 8H), 9.31 (d, $J = 7$ Hz, 8H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 65.8$, 68.5, 70.5, 71.3, 71.3, 115.7, 127.3, 128.8, 131.1, 135.3, 141.6, 146.0, 148.1, 153.2; siehe auch Lit. [11].

14 · 8PF₆: **10** (21.1 mg, 0.080 mmol), **9 · 2PF₆** (51.2 mg, 0.073 mmol) und **13 · 4PF₆** (41.5 mg, 0.015 mmol) wurden in wasserfreiem DMF (7 mL) gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur 5 Tage unter 11 kbar gesetzt. Dann wurden nochmals **10** (21.1 mg, 0.080 mmol) und **9 · 2PF₆** (51.2 mg, 0.073 mmol) zugegeben und die Reaktion bei 14 kbar weitere drei Tage fortgeführt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung, wie für **12 · 8PF₆** beschrieben, aufgearbeitet. Reines **14 · 8PF₆** wurde als roter Feststoff isoliert (12.9 mg, 22%, Schmp. > 250 °C); LSIMS: m/z 3818, 3672, 3527, 3382 für $[M - PF_6]^+$, $[M - 2PF_6]^+$, $[M - 3PF_6]^+$ bzw. $[M - 4PF_6]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 3.50 - 3.95$ (m, 100H), 5.97 (s, 20H), 5.99 (s, 8H), 6.07 (s, 8H), 7.82 - 7.88 (m, 16H), 8.07, (s, 8H), 8.10 (d, $J = 7$ Hz, 8H), 8.29 (d, $J = 7$ Hz, 8H), 9.28 (d, $J = 7$ Hz, 8H), 9.39 (d, $J = 7$ Hz, 8H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 65.7$, 67.8, 68.4, 70.5, 71.1, 71.3, 71.4, 114.9, 115.7, 127.0, 127.4, 128.7, 131.0, 132.0, 135.4, 137.9, 141.6, 146.0, 147.8, 148.2, 153.2; siehe auch Lit. [12].

Eingegangen am 3. September 1993 [Z 6333]

- A. Harada, M. Kamachi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1322; *Macromolecules* **1990**, 23, 2821; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1992**, 356, 325; G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 197; M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 471; Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1992**, 25, 2058; H. W. Gibson, H. Marand, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 11.
- J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 846.
- Höhere Catenane mit vier, fünf, sechs und sieben Ringen sind auch schon durch einstufige Makrocyclisierungen hergestellt worden. Siehe C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, A.-K. Khémis, J.-P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 661; F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A.-K. Khémis, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselear, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4023; C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 113. Erst kürzlich ist es gelungen, drei Ringe um ein bicyclisches Templat herum aufzubauen. Siehe C. O. Dietrich-Buchecker, B. Frommberger, I. Lüer, J.-P. Sauvage, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1434.
- P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1039.
- P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, K. P. Parry, M. Pietraszkiewicz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1042.
- J. F. Stoddart in *Host-Guest Molecular Interactions: From Chemistry to Biology* (Ciba Found. Symp. 158), Wiley, Chichester, **1991**, S. 5 - 22; J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153; G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312; J. Rebek, Jr. in *Molecular Recognition: Chemical and Biochemical Problems II* (Hrsg.: S. M. Roberts), RSC Special Publ. No. 111, Cambridge, **1992**, S. 65 - 73. Anmerkung der Redaktion: Siehe auch Aufsatz über Templatthesen in diesem Heft: F. Vögtle, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, Nr. 4.
- D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445; P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 634; P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131; J. F. Stoddart, *Chem. Aust.* **1992**, 59, 576; C. L. Brown, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Isr. J. Chem.* **1992**, 32, 61; J. F. Stoddart, *An. Quim.* **1993**, 89, 51.
- Die FAB-Massenspektren von **11 · 4PF₆**, **12 · 8PF₆** und **13 · 4PF₆** wurden mit einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer aufgenommen (Beschleunigungsspannung 3 kV; Auflösung 1000), das an ein DS90-Datensystem und eine off-line-Sun-Workstation zur Verarbeitung der Rohdaten angeschlossen war. Als Atomquelle diente eine modifizierte Sattelfeldquelle (Ion Tech Ltd.), die bei ca. 8 keV und einem Röhrenstrom von ca. 2 mA betrieben wurde. Für den Primäratomstrom wurde Krypton verwendet; alle Proben wurden in wenig 3-Nitrobenzylalkohol gelöst und auf einer Spitze aus Edelstahl präsentiert. Die Spektren wurden in der Positiv-Ionen-Betriebsart mit einer Geschwindigkeit von 30 Sekunden pro Dekade aufgenommen.
- Die LSI-Massenspektren von **14 · 8PF₆** und **15 · 12PF₆** wurden auf einem Kratos-Concept-1H-Massenspektrometer aufgenommen (Beschleunigungsspannung 8 kV; Auflösung 1000), das an eine Sun-Sparc-Station mit Mach3-Software angeschlossen war. Die Proben wurden in wenig Aceton gelöst (1 - 2 μ L) und in die 3-Nitrobenzylalkoholmatrix eingebracht. Die Spektren wurden in der Positiv-Ionen-Betriebsart mit einer Geschwindigkeit von 5 Sekunden pro Dekade aufgenommen. Wir danken der Firma Kratos Analytical für ihre Unterstützung und insbesondere den Herren Dr. M. Kimber, Dr. H. Wight

und Dr. J. Moncur für die Aufnahme der Massenspektren dieser Verbindungen.

- Die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden auf einem Bruker-AMX400-Spektrometer bei 400.13 bzw. 100.63 MHz aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen gegen Me_3Si wurden über die Restsignale von $\text{CHD}_2\text{COCHD}_2$ bzw. CHD_2CN ermittelt.
- Als Nebenprodukt dieser Reaktion wurde ein [2]Catenan, bestehend aus einem Cyclobis-(paraquat-4,4'-biphenylen)-Makrocyclus und einem Tris-*p*-phenylen-[5]kronen-15-Ring, erhalten. Es wurde als roter Feststoff isoliert (0.7%, Schmp. > 250 °C); Positiv-Ionen-FAB-MS: m/z 2056, 1911, 1766, 1621, 1476 für $[M]^+$, $[M - PF_6]^+$, $[M - 2PF_6]^+$, $[M - 3PF_6]^+$ bzw. $[M - 4PF_6]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 3.68 - 3.79$ (m, 48H), 6.05 (s, 12H), 6.10 (s, 8H), 7.70 - 7.80 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} = 8.5$ Hz, 16H), 8.49 (d, $J = 6$ Hz, 8H), 9.49 (d, $J = 6$ Hz, 8H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 65.8$, 68.6, 70.4, 71.2, 71.3, 115.9, 127.9, 128.7, 130.8, 135.3, 141.5, 146.2, 149.2, 153.4.
- Aus dem Reaktionsansatz, der das [4]Catenan **14 · 8PF₆** lieferte, wurde auch eine sehr kleine Menge (< 1 mg) des [5]Catenans **15 · 12PF₆** isoliert. Die Identifizierung von **15 · 12PF₆** ist bislang nur durch sein LSI-Massenspektrum (Tabelle 1) abgesichert. Die Tatsache, daß das [4]Catenan nur sehr zögerlich zum [5]Catenan weiterreagiert, überrascht uns. Möglicherweise spielt ein negativer allosterischer Effekt insofern eine Rolle, als die erste „Catenanisierung“ von **13 · 4PF₆** mit einem Cyclobis-(paraquat-*p*-phenylen)-Makrocyclus zu **14 · 8PF₆** die zweite Catenanisierung zu **15 · 12PF₆** inhibiert.
- W. Welter, E. Logemann, G. Schill, *Org. Mass. Spectrom.* **1977**, 12, 351.
- J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319.
- P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandomi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193.
- J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304; *Science* **1993**, 260, 1762.

Fullerenchemie in drei Dimensionen: Isolierung von sieben regiosomeren Bisaddukten sowie chiralen Trisaddukten aus C_{60} und Di(ethoxycarbonyl)methylen **

Andreas Hirsch*, Iris Lamparth und
Heinrich R. Karfunkel

In der exohedralem Chemie von C_{60} standen bislang die Untersuchung seiner Reaktivität sowie die Isolierung und Charakterisierung von Monoadditionsprodukten im Vordergrund^[1]. Die facettenreiche Regiochemie von Mehrfachaddukten wurde bislang kaum systematisch untersucht^[2]. Auch im Hinblick auf Fullerenderivate mit interessanten biologischen^[3] oder Materialeigenschaften^[4] ist die Synthese von Mehrfachaddukten mit definierter räumlicher Struktur erstrebenswert. Wir beschreiben hier die systematische Untersuchung der Regiochemie von C_{60} -Derivaten mit zwei oder drei symmetrischen Methanobrücken. Dabei wurden erstmals sieben stabile der acht möglichen regiosomeren Bisaddukte und chirale Trisaddukte, die jeweils durch schrittweisen Aufbau synthetisiert wurden, isoliert.

Als Modellreaktion haben wir die Cyclopropanierung von C_{60} mit Brommalonsäurediethylester gewählt^[5]. Bei dieser sehr einheitlich verlaufenden Addition werden ausschließlich Bindungen, die zwei Sechsringen des Fullerengerüsts gemeinsam

[*] Dr. A. Hirsch, I. Lamparth
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Telefax: Int. +7071/29-5244
Priv.-Doz. Dr. H. R. Karfunkel
Ciba Geigy AG, Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie der Hoechst AG gefördert.