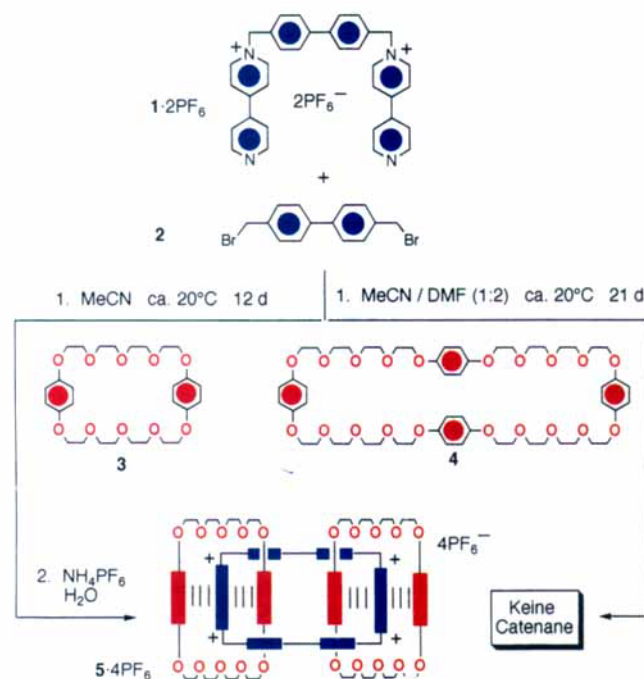


- [4] A. Earnshaw, P. C. Hewlett, E. A. King, L. F. Larkworthy, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 241–246; E. Ochiai, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 1727–1739.  
 [5] K. Putyera, G. Plesch, M. Vanickova, M. Valko, M. Zikmund, *Proc. XIII Conf. Coord. Chem. (Smolenice)* **1991**, 239–242.  
 [6] Überlappungen zwischen dem Zeolithkäfig und dem Gastkomplex wurden mit den Programmen ChemX (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<sup>[1]</sup> bereits auf breites Interesse<sup>[2]</sup> gestoßen sind, gibt es für Polycatenane<sup>[3]</sup> bislang noch keinen überzeugenden präparativen Zugang. Polycatenane sind wohl



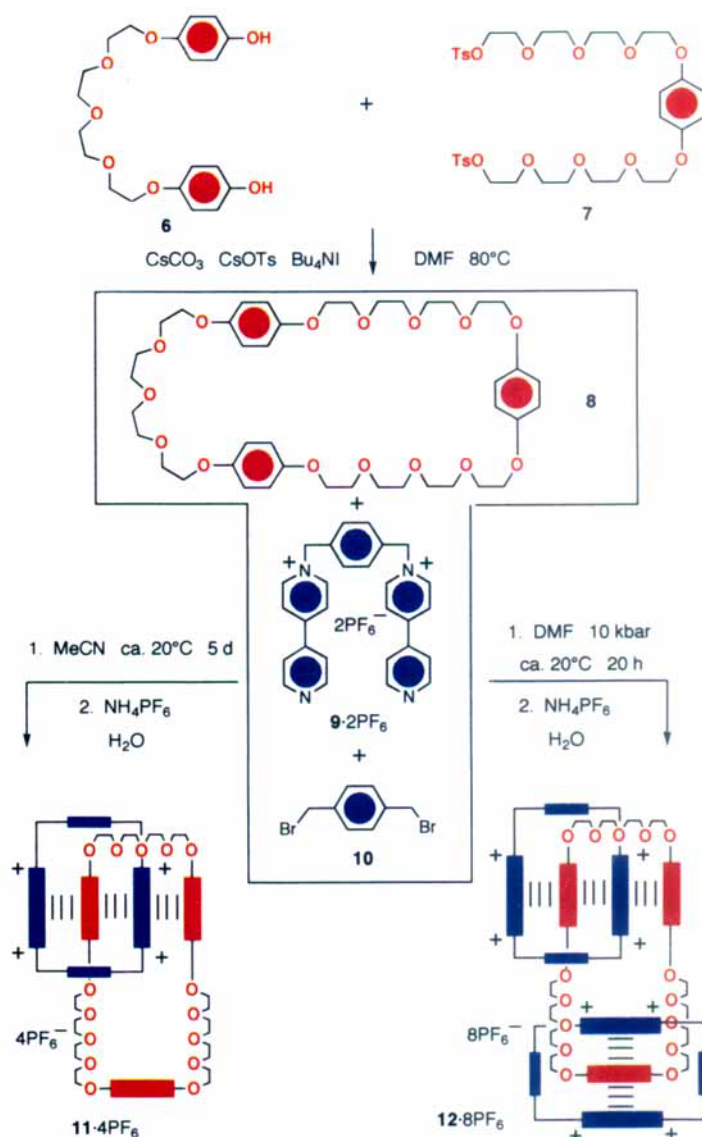
Schema 1. Templatgesteuerte Synthese des [3]Catenans  $5 \cdot 4PF_6$  [5] sowie Scheitern der Versuche, aus 4 Catenane zu erhalten. Die in diesem Schema verwendeten symbolischen Darstellungen für chemische Substrukturen sind wie folgt definiert: para-Phenylenringe=kleine blaue Rechtecke, Bipyridiniumeinheiten=große 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  $5 \cdot 4PF_6$  zeigen konnten<sup>[4, 5]</sup>, daß [3]Catenane durch Selbstassoziation<sup>[6, 7]</sup> geeigneter Bausteine ( $1 \cdot 2PF_6$ , 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 außerordentlich wirksames Templat<sup>[5]</sup> 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  $1 \cdot 2PF_6$  und 2, Catenanprodukte von 4 mit Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen)-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  $1 \cdot 2PF_6$ ,

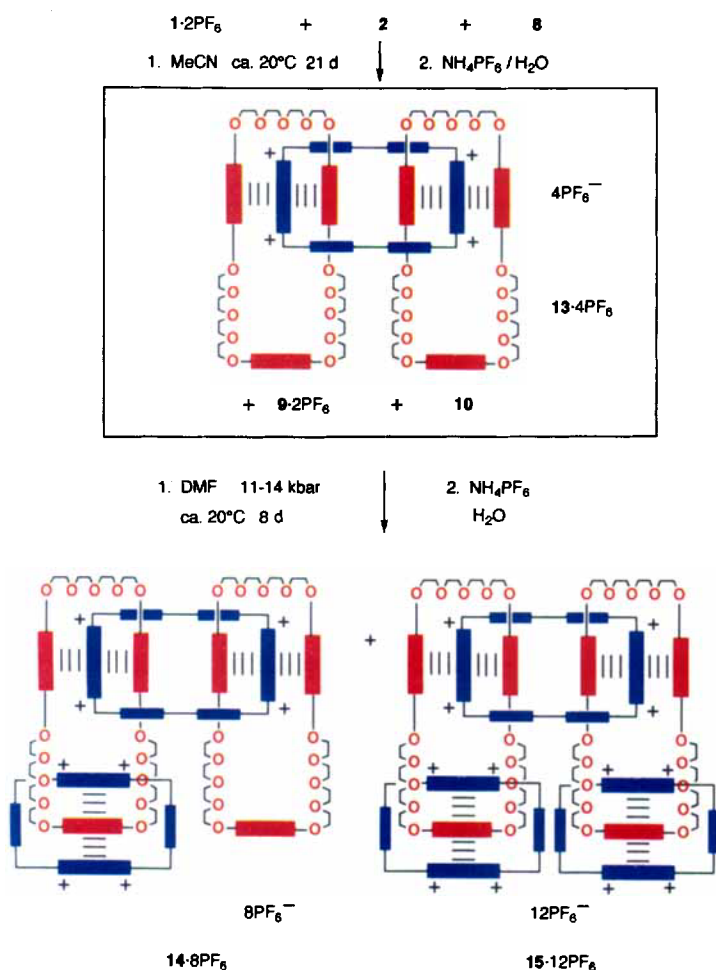


Schema 2. Caesium-templatgesteuerte Synthese von 8 aus dem Diphenol 6 und dem Ditosylat 7 sowie die templatgesteuerten Synthesen des [2]Catenans  $11 \cdot 4PF_6$  und des [3]Catenans  $12 \cdot 8PF_6$  aus 8,  $9 \cdot 2PF_6$  und 10.

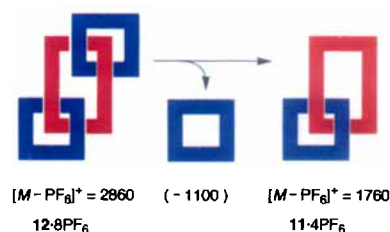
2 und 4 in Lösung bilden, nicht den kritischen Schwellenwert, der für den Ablauf eines effizienten molekularen Selbstassoziationsprozesses erforderlich ist. Angesichts dieser Umstände entschlossen wir uns zu prüfen, ob sich Tris-*p*-phenylen-[51]krone-15 **8**, das von der Struktur her zwischen dem erfolgreichen 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** · 4PF<sub>6</sub> und des [3]Catenans **12** · 8PF<sub>6</sub>; 2) die zweistufige Selbstassoziation (Schema 3) des [4]Catenans **14** · 8PF<sub>6</sub> und des [5]Catenans **15** · 12PF<sub>6</sub>, die jeweils über das intermediäre [3]Catenan **13** · 4PF<sub>6</sub> verläuft; 3) über die Cesium-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)<sup>[8]</sup>, LSIMS (LSIMS = Liquid-Secondary-Ion-Massenspektrometrie)<sup>[9]</sup> und NMR-Spektroskopie<sup>[10]</sup>; 5) über die Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **11** · 4PF<sub>6</sub>, **12** · 8PF<sub>6</sub>, **13** · 4PF<sub>6</sub>, **14** · 8PF<sub>6</sub> und **15** · 12PF<sub>6</sub>.

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

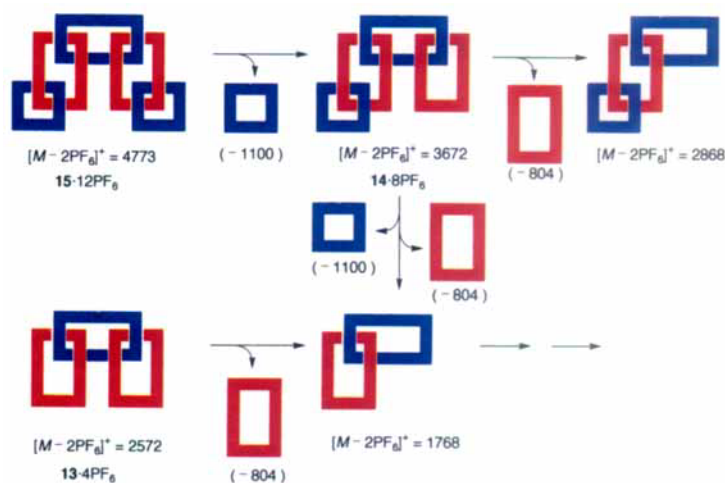
ung an eine Methode erhalten (Schema 2), nach der bereits die Herstellung von Tetrakis-*p*-phenylen-[68]krone-20 gelungen war.<sup>[5]</sup> Da für den letztgenannten makrocyclischen Polyether bereits bekannt war, daß er bei Umsetzung mit **9** · 2PF<sub>6</sub> und **10** bei Normalbedingungen ein [2]Catenan, 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** · 2PF<sub>6</sub>, **10** und einem Überschuß von **8** das [2]Catenan **11** · 4PF<sub>6</sub> in 48% Ausbeute. Das [3]Catenan **12** · 8PF<sub>6</sub> wird dagegen *nur* unter Ultrahochdruckbedingungen (10 kbar) gebildet (15% Ausbeute an isoliertem Produkt), wenn **9** · 2PF<sub>6</sub> und **10** gegenüber **8** im Überschuß eingesetzt werden. Ermutigt durch diese Ergebnisse ließen wir **1** · 2PF<sub>6</sub>, **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** · 4PF<sub>6</sub> isolieren konnten<sup>[11]</sup>, das wiederum zur Schlüsselverbindung beim Aufbau des [4]Catenans **14** · 8PF<sub>6</sub> und des [5]Catenans **15** · 12PF<sub>6</sub> werden sollte: Aus der anschließenden Ultrahochdruckreaktion (11–14 kbar) von **13** · 4PF<sub>6</sub> mit einem Überschuß von **9** · 2PF<sub>6</sub> und **10** in Dimethylformamid (DMF) bei Raumtemperatur über acht Tage wurden **14** · 8PF<sub>6</sub> in 22% Ausbeute sowie eine Spur<sup>[12]</sup> von **15** · 12PF<sub>6</sub> erhalten.



Schema 3. Zweistufige, templatgesteuerte Synthese, bei der sich ausgehend von **1** · 2PF<sub>6</sub>, **2** und **8** zunächst das [3]Catenan **13** · 4PF<sub>6</sub> bildet; dieses wird mit **9** · 2PF<sub>6</sub> und **10** in das [4]Catenan **14** · 8PF<sub>6</sub> sowie in das [5]Catenan **15** · 12PF<sub>6</sub> überführt.



Schema 4. Primärfragmentierung von **12** · 8PF<sub>6</sub> zu **11** · 4PF<sub>6</sub> (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)tetrakis(hexafluorophosphat).



Schema 5. Fragmentierungssequenzen, die in den FAB- und LSI-Massenspektren von **13** · 4PF<sub>6</sub>, **14** · 8PF<sub>6</sub> und **15** · 12PF<sub>6</sub> beobachtet werden. Das große blaue Rechteck symbolisiert Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen)tetrakis(hexafluorophosphat). Die Bedeutung der anderen Rechtecke ist in der Legende zu Schema 4 definiert. Die Werte für [M - 2PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 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  $11 \cdot 4\text{PF}_6$  und  $12 \cdot 8\text{PF}_6$  sowie zwischen  $13 \cdot 4\text{PF}_6$ ,  $14 \cdot 8\text{PF}_6$  und  $15 \cdot 12\text{PF}_6$  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<sup>[13, 14]</sup> und belegen damit zweifelsfrei die Identität aller [2]-, [3]-, [4]- und [5]Catenane.

Die  $^1\text{H}$ -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 ineinandergreifenden Ringe relativ zueinander einhergehen (z.B. Rotationen umeinander, pirouettenartige Bewegungen sowie Kipp- und Rüttelbewegungen)<sup>(15)</sup>.

Wir haben gezeigt, daß die gleichen effizienten molekularen Erkennungs- und Assoziationsprozesse, die bereits [2]- und [3]Catenane mit Hydrochinonringen als  $\pi$ -Donoren und Bipyridineinheiten als  $\pi$ -Acceptoren hervorgebracht haben<sup>[4–7, 15]</sup>, 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<sup>[16]</sup> der Moleküle zu erhöhen, glauben wir, daß Polycatenane schon bald eine alltägliche Sache sein werden.

### Experimentelles

**8:** Eine Suspension von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (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  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach 30 min wurde festes  $\text{CsOTs}$  (3,0 g, 10,0 mmol) und festes  $\text{Bu}_4\text{NI}$  (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  $80^\circ\text{C}$  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 [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}/\text{C}_6\text{H}_{14}$  (2:5:3)], worauf **8** als weißer Feststoff erhalten wurde (0,55 g, 14%, Schmp.  $49\text{--}51^\circ\text{C}$ ); Positiv-Ionen-FAB-MS:  $m/z$  804 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.64\text{--}3.72$  (m, 24H), 3.78–3.84 (m, 12H), 4.02–4.09 (m, 12H), 6.82 (s, 12H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 68.2$ , 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]ethoxy]benzol [5] und Tetraäthylenglykolbistosylat als Ausgangsmaterialien wurde **8** in 30% Ausbeute erhalten.

**$11 \cdot 4\text{PF}_6$ :** **10** (38 mg, 0,14 mmol), gelöst in wasserfreiem MeCN (2 mL), wurde zu einer Lösung von **9**  $\cdot 2\text{PF}_6$  (88 mg, 0,12 mmol) und **8** (200 mg, 0,25 mmol) in wasserfreiem MeCN (5 mL) gegeben. Nach fünftägigem Rühren der Reaktionsmischung

Tabelle 1. Gegenüberstellung der  $m/z$ -Werte aus den FAB-MS- und LSIMS-Spektren von  $11 \cdot 4\text{PF}_6$ ,  $12 \cdot 8\text{PF}_6$ ,  $13 \cdot 4\text{PF}_6$ ,  $14 \cdot 8\text{PF}_6$  und  $15 \cdot 12\text{PF}_6$  [a].

$11 \cdot 4\text{PF}_6$ [b]	$12 \cdot 8\text{PF}_6$ [b]	$m/z$ -Werte [Ion] $13 \cdot 4\text{PF}_6$ [b]	$14 \cdot 8\text{PF}_6$ [c]	$15 \cdot 12\text{PF}_6$ [c]
	2860 [ $M - \text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>			4774 [ $M - 2\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>
	2715 [ $M - 2\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>			4629 [ $M - 3\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>
	2570 [ $M - 3\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>			4483 [ $M - 4\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>
	2425 [ $M - 4\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>			4338 [ $M - 5\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>
1904 [ $M$ ] <sup>+</sup>			3818 [ $M - \text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>	3818 [h]
1759 [ $M - \text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>	1760 [d]		3672 [ $M - 2\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>	3673 [h]
1613 [ $M - 2\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>	1615 [d]		3527 [ $M - 3\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>	3528 [h]
1469 [ $M - 3\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>			3382 [ $M - 4\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>	
				3013 [i]
			2868 [f]	2868 [i]
			2723 [f]	2723 [i]
			2578 [f]	2577 [i]
		2861 [ $M$ ] <sup>+</sup>		
		2716 [ $M - \text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>		
		2571 [ $M - 2\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>		
		2425 [ $M - 3\text{PF}_6$ ] <sup>+</sup>		
		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 LSI-Massenspektren dieser Catenane aufgeführt. [d] Peaks, die die Bildung des [2]Catenans  $11 \cdot 4\text{PF}_6$  durch Abspaltung eines Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)-Makrocyclus aus dem [3]Catenan  $12 \cdot 8\text{PF}_6$  anzeigen. [e] Peaks, die die Bildung eines [2]Catenans durch Abspaltung von **8** aus dem [3]Catenan  $13 \cdot 4\text{PF}_6$  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  $\text{PF}_6^-$ -Ionen. Siehe Lit. [11]. [f] Peaks, die die Bildung eines [3]Catenans durch Abspaltung von **8** aus dem [4]Catenan  $14 \cdot 8\text{PF}_6$  anzeigen. Die aufgeführten Peaks gehören zu dem Fragment, verringert um zwei bzw. drei und vier  $\text{PF}_6^-$ -Ionen. [g] Peaks, die die Bildung eines [2]Catenans durch Abspaltung von **8** und eines Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)-Makrocyclus aus dem [4]Catenan  $14 \cdot 8\text{PF}_6$  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  $\text{PF}_6^-$ -Ionen aus dem Fragment. Siehe Lit. [11]. [h] Peaks, die die Bildung des [4]Catenans  $14 \cdot 8\text{PF}_6$  durch Abspaltung eines Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)-Makrocyclus aus dem [5]Catenan  $15 \cdot 12\text{PF}_6$  anzeigen. Die aufgeführten Peaks korrespondieren mit der Abspaltung von einem, zwei und drei  $\text{PF}_6^-$ -Ionen aus dem Fragment. [i] Peaks, die die Bildung eines [3]Catenans durch Abspaltung von **8** und einem Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)-Makrocyclus aus dem [5]Catenan  $15 \cdot 12\text{PF}_6$  anzeigen. Die aufgeführten Peaks korrespondieren mit der Abspaltung von einem, zwei, drei und vier  $\text{PF}_6^-$ -Ionen aus dem Fragment.

bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende rote Feststoff einer Säulenchromatographie unterworfen [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MeOH}/2\text{N}$  wäbriges  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{MeNO}_2$  (7:2:1)]. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt in Wasser (10 mL) gelöst. Die resultierende Lösung wurde mit gesättigter wäbriger  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Lösung bis zur vollständigen Ausfällung des Produktes versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet, wonach  $11 \cdot \text{PF}_6$  als roter Feststoff anfiel (110 mg, 48%, Schmp.  $>250^\circ\text{C}$ ); Positiv-Ionen-FAB-MS:  $m/z$  1904, 1759, 1613, 1469 für [ $M$ ]<sup>+</sup>, [ $M - \text{PF}_6$ ]<sup>+</sup>, [ $M - 2\text{PF}_6$ ]<sup>+</sup> bzw. [ $M - 3\text{PF}_6$ ]<sup>+</sup>;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 3.50\text{--}4.10$  (m, 52H), 6.01 (s, 8H), 6.60 (br s, 8H), 7.96 (s, 8H), 8.15 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ , 8H), 9.30 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ , 8H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 65.7$ , 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.

**$12 \cdot 8\text{PF}_6$ :** **10** (300 mg, 1,16 mmol), **9**  $\cdot 2\text{PF}_6$  (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 [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MeOH}/2\text{N}$  wäbriges  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{DMF}$  (4:5:2)]. Nach Austausch der Gegenionen, wie oben für  $11 \cdot 4\text{PF}_6$  beschrieben, wurde reines  $12 \cdot 8\text{PF}_6$  als roter Feststoff isoliert (92 mg, 15%, Schmp.  $>250^\circ\text{C}$ ); Positiv-Ionen-FAB-MS:  $m/z$  2860, 2715, 2570, 2425 für [ $M - \text{PF}_6$ ]<sup>+</sup>, [ $M - 2\text{PF}_6$ ]<sup>+</sup>, [ $M - 3\text{PF}_6$ ]<sup>+</sup> bzw. [ $M - 4\text{PF}_6$ ]<sup>+</sup>;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $53^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 3.64\text{--}4.03$  (m, 48H), 4.74 (br s, 12H), 6.05 (s, 16H), 8.03 (s, 16H), 8.22 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ , 16H), 9.32 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ , 16H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 65.8$ , 67.9, 70.7, 71.2, 71.5, 114.5, 126.9, 131.9, 137.8, 145.8, 147.7, 152.1.

**$13 \cdot 4\text{PF}_6$ :** Zu einer Lösung von **1**  $\cdot 2\text{PF}_6$  (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  $11 \cdot 4\text{PF}_6$  beschrieben.  $13 \cdot 4\text{PF}_6$  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.  $[M - 3PF_6]^+$ ;  $^1H$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ ):  $\delta$  = 3.57–3.78 (m, 96H), 5.99 (s, 24H), 6.02 (s, 8H), 7.83–7.90 (AB-System,  $J_{AB}$  = 8 Hz, 16H), 8.13 (d,  $J$  = 7 Hz, 8H), 9.31 (d,  $J$  = 7 Hz, 8H);  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ ):  $\delta$  = 65.8, 68.5, 70.5, 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** · 8PF<sub>6</sub>: **10** (21.1 mg, 0.080 mmol), **9** · 2PF<sub>6</sub> (51.2 mg, 0.073 mmol) und **13** · 4PF<sub>6</sub> (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** · 2PF<sub>6</sub> (51.2 mg, 0.073 mmol) zugegeben und die Reaktion bei 14 kbar weitere drei Tage fortgeführt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung, wie für **12** · 8PF<sub>6</sub> beschrieben, aufgearbeitet. Reines **14** · 8PF<sub>6</sub> 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.  $[M - 4PF_6]^+$ ;  $^1H$ -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);  $^{13}C$ -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]

- [1] 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**, 121, 471; Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1992**, 25, 2058; H. W. Gibson, H. Marand, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 11.
- [2] J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 846.
- [3] 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 Dorsselaar, *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. Lühr, J.-P. Sauvage, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1434.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] J. F. Stoddart in *Host-Guest Molecular Interactions: From Chemistry to Biology* (Ciba Found. Symp. 158), Wiley, Chichester, **1991**, 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 Templatsynthesen in diesem Heft: F. Vögtle, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, Nr. 4.
- [7] 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.
- [8] Die FAB-Massenspektren von **11** · 4PF<sub>6</sub>, **12** · 8PF<sub>6</sub> und **13** · 4PF<sub>6</sub> 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.
- [9] Die LSI-Massenspektren von **14** · 8PF<sub>6</sub> und **15** · 12PF<sub>6</sub> 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 µL) 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.

- [10] Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-AMX400-Spektrometer bei 400.13 bzw. 100.63 MHz aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen gegen Me<sub>4</sub>Si wurden über die Restsignale von CHD<sub>2</sub>COCHD<sub>2</sub> bzw. CHD<sub>2</sub>CN ermittelt.
- [11] Als Nebenprodukt dieser Reaktion wurde ein [2]Catenan, bestehend aus einem Cyclobis-(paraquat-4,4'-biphenylen)-Makrocyclus und einem Tris-*p*-phenylen-[51]krone-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.  $[M - 4PF_6]^+$ ;  $^1H$ -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,  $J_{AB}$  = 8.5 Hz, 16H), 8.49 (d,  $J$  = 6 Hz, 8H), 9.49 (d,  $J$  = 6 Hz, 8H);  $^{13}C$ -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.
- [12] Aus dem Reaktionsansatz, der das [4]Catenan **14** · 8PF<sub>6</sub> lieferte, wurde auch eine sehr kleine Menge (<1 mg) des [5]Catenans **15** · 12PF<sub>6</sub> isoliert. Die Identifizierung von **15** · 12PF<sub>6</sub> 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** · 4PF<sub>6</sub> mit einem Cyclobis-(paraquat-*p*-phenylen)-Makrocyclus zu **14** · 8PF<sub>6</sub> die zweite Catenanisierung zu **15** · 12PF<sub>6</sub> inhibiert.
- [13] W. Welter, E. Logemann, G. Schill, *Org. Mass. Spectrom.* **1977**, 12, 351.
- [14] J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319.
- [15] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, 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.
- [16] 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 regioisomeren Bisaddukten sowie chiralen Trisaddukten aus C<sub>60</sub> und Di(ethoxycarbonyl)methylen \*\*

Andreas Hirsch\*, Iris Lamparth und  
Heinrich R. Karfunkel

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

Als Modellreaktion haben wir die Cyclopropanierung von C<sub>60</sub> mit Brommalonsäurediethylester gewählt<sup>[5]</sup>. Bei dieser sehr einheitlich verlaufenden Addition werden ausschließlich Bindungen, die zwei Sechsringen des Fullerergerüsts 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.