

- [6] Y. Murata, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3368–3372.
- [7] W. A. Oertling, A. Salehi, C. K. Chang, G. T. Babcock, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3114–3116.
- [8] Das in Kristallen von **1** die Magnesiumzentren koordinierende Ethanol stammt aus dem Stabilisator, der in kommerziellem CHCl_3 enthalten ist. Trotz der Bedeutung des Ethanols beim Züchten der Kristalle hat es bei diesen niedrigen Konzentrationen kaum einen Einfluß auf die in CH_2Cl_2 -Lösung aufgenommenen Spektren.
- [9] Kristalle von **1** wurden aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (5/1), die zur Auslösung der Kristallisation mit Hexan überschichtet wurden, erhalten, während **2** aus Toluol/ CH_2Cl_2 (4/1) kristallisierte. Ein rosapurpurfarbener Kristall von **1**, der auf eine Größe von $0.13 \times 0.20 \times 0.60 \text{ mm}^3$ zurechtgeschnitten wurde, und ein dunkelpurpurfarbener Kristall von **2** ($0.017 \times 0.06 \times 0.17 \text{ mm}^3$) wurden zur Datensammlung auf einem Enraf-Nonius-FAST-Area-Diffraktometer mit rotierender Mo-Anode ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) nach bereits beschriebenen Verfahren verwendet (W. R. Scheidt, I. Turowska-Tyrk, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1314–1318). – Strukturanalyse von **1**: $a = 12.176(1)$, $b = 21.657(5)$, $c = 29.302(8) \text{ \AA}$, $\beta = 99.94(1)^\circ$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $V = 7610.9(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ (Dime- r e), $\rho_{\text{ber.}} = 1.291 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 27.06^\circ$. – **2**: $a = 10.280(4)$, $b = 11.681(3)$, $c = 13.939(6)$, $\alpha = 83.93(2)$, $\beta = 83.63(3)$, $\gamma = 78.18(3)^\circ$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $V = 1622.2(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.344 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 29.73^\circ$. – Alle Messungen wurden bei $124 \pm 2 \text{ K}$ durchgeführt. Auf die Daten wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen angewendet (relative Transmissionskoeffizienten $1.00 - 0.729$ (1), $1.00 - 0.565$ (2)). Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS)[10a] und gegen F^2 verfeinert (SHELXL-93[10b]). Es wurden alle Daten verwendet. Alle Wasserstoffatome des Porphyringerüsts wurden mit den Standardmethoden von SHELXL-93 idealisiert. **1**: $R_1 = 0.0746$ für 17471 beobachtete Reflexe ($F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$), $wR_2 = 0.2099$ von 24123 unabhängige Reflexe (1884 Variablen verfeinert), dazu zählen negative F^2 -Werte (max./min. Restelektronendichte $0.76/ -0.45 \text{ e \AA}^{-3}$); **2**: $R_1 = 0.1030$ für 3993 beobachtete und $wR_2 = 0.2912$ für 8081 unabhängige Reflexe (463 Variable, max./min. Restelektronendichte $0.63/-0.71 \text{ e \AA}^{-3}$). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100099“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [10] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 467–473; b) noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struc. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 1–70.
- [12] K. E. Brancato-Buentello, S.-J. Kang, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2839–2846.
- [13] a) K. M. Barkigia, L. D. Spaulding, J. Fajer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 349–351; b) C. C. Ong, V. McKee, G. A. Rodley, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *123*, L11–L14; c) V. McKee, G. A. Rodley, *ibid.* **1988**, *151*, 233–236; d) S. Yang, R. A. Jacobson, *ibid.* **1991**, *190*, 129–134.
- [14] a) R. Bonnett, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, B. Mateen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1977**, 2072–2076; b) V. McKee, C. C. Ong, G. A. Rodley, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4242–4248; c) V. McKee, G. A. Rodley, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *151*, 233–236.
- [15] Der Einfluß der π -Komplexierung oder der π - π -Dimerbildung auf die Lage des außerhalb der Ebene liegenden Metallzentrums entspricht bekanntermaßen dem Einfluß eines schwach wechselwirkenden sechsten Liganden[4, 16].
- [16] M. M. Williamson, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4155–4160.
- [17] J.-H. Fuhrhop, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3875–3876.
- [18] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138–163.

Aufbau des ersten Fullerene-haltigen [2]Catenans durch Selbstorganisation**

Peter R. Ashton, François Diederich,* Marcos Gómez-López, Jean-François Nierengarten, Jon A. Preece, Francisco M. Raymo und J. Fraser Stoddart*

Nachdem Fullerene^[1] Anfang der 90er Jahre in makroskopischen Mengen verfügbar wurden,^[2] wurde eine große Vielzahl an Methoden zur kovalenten Funktionalisierung dieser neuen Kohlenstoffallotropen entwickelt.^[3] Ebenfalls in den vergangenen Jahren haben Chemiker gelernt, über nichtkovalente zwischenmolekulare Wechselwirkungen mechanisch miteinander verknüpfte Moleküle mit faszinierenden topologischen Eigenschaften^[4] – vor allem Catenane und Rotaxane^[5] – durch Selbstassoziation^[6] aufzubauen. Herausragende elektronische Eigenschaften wie der starke elektronenziehende Charakter ließen uns C_{60} als eine attraktive Komponente zum Einbau in Rotaxane^[7] und Catenane erscheinen. Wir berichten nun über den Aufbau des ersten C_{60} -haltigen Catenans, womit die Verknüpfung zweier aktueller Gebiete der chemischen Forschung vervollständigt wird. Kürzlich beschrieb die Gruppe aus Zürich eine neue regio- und diastereoselektive Bisfunktionalisierung^[8] von C_{60} durch Cyclisierung der Kohlenstoffkugel mit Bis-Malonaten in einer doppelten Bingel-Addition.^[9] Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte regioselektive Anknüpfung des zwei π -elektronenreiche Hydrochinonringe enthaltenden Bis(*p*-phenylen)-[34]Krone-10 **1** an C_{60} unterstreicht eindrucksvoll die breite Verwendbarkeit dieser Methode. Anschließend beschreiben wir den templategesteuerten Aufbau von Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)^[10] um den mit C_{60} funktionalisierten makrocyclischen Polyether unter Bildung eines [2]Catenans, eines exotischen Moleküls von ungewöhnlicher Topologie und unbestrittenem ästhetischen Reiz.

Zur Anbindung an C_{60} in einer doppelten Bingel-Addition wurde das von [34]Krone-10 abgeleitete Bis-Malonat **7** hergestellt (Schema 1). Makrocyclisierung (Cs_2CO_3 , MeCN) des Bis-Tosylats **2** mit dem Hydrochinon **3** führte zu **4**; dessen Reduktion (LiAlH_4 , THF) lieferte das Diol **5**, das mit Ethylmalonylchlorid **6** in Gegenwart von Pyridin zu **7** reagierte.^[11] Die Reaktion von **7** mit C_{60} (I_2 , 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), PhMe; Schema 1) lieferte regioselektiv das macrocyclische *trans*-4-Bis-Addukt^[8, 12] **8** in 22 % Ausbeute.

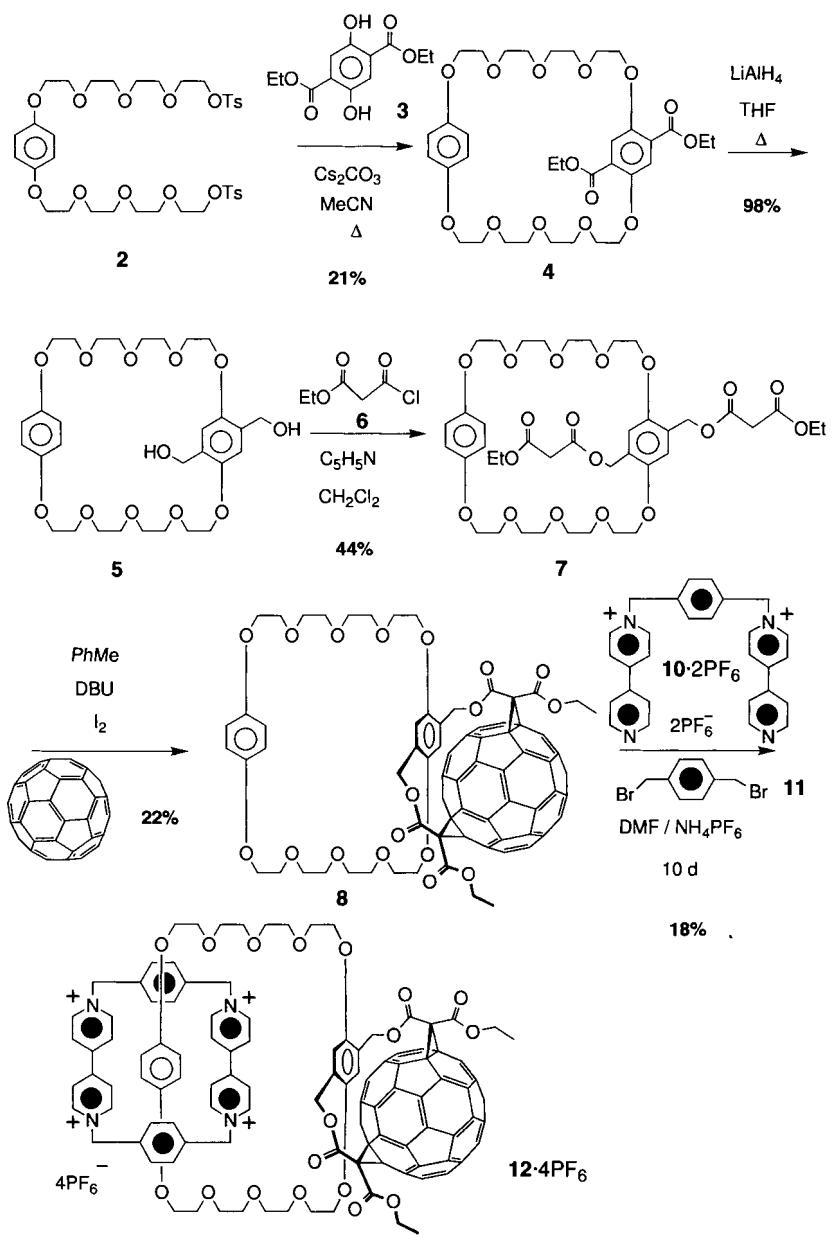
Die relativen Positionen der beiden Cyclopropanringe auf der C_{60} -Oberfläche von **8** wurden durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-

[*] Prof. Dr. F. Diederich, Dr. J.-F. Nierengarten
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/632-1109
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

Prof. J. F. Stoddart,^[+] Dr. J. A. Preece, Dr. F. M. Raymo,^[+] P. R. Ashton, M. Gómez-López^[+]
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Telefax: Int. +44/121/414-3531
E-mail: j.f.stoddart@bham.ac.uk

[+] Adresse ab 1. Oktober 1997:
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California at Los Angeles
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) und durch ein Doktorandenstipendium an M. G.-L. von der Eusko Jaurlaritza Unibertsitate, Hizkuntza, eta Ikerketa Saila, Baskenland (Spanien), unterstützt. Wir danken Dr. M. Sebova und Dr. N. Spencer für die Durchführung der NMR-Messungen.



Schema 1. Regioselektive Synthese des Fulleren-Kronenethers **8** und Aufbau des [2]Catenans **12·4PF₆** durch Selbstorganisation.

(CDCl_3 , 298 K) sowie die UV/Vis-Spektren (CH_2Cl_2) gestützt.^[8, 12, 13] Die UV/Vis-Banden des Bis-Addukts **8** sind recht intensiv; es wurden jedoch Banden ähnlich hoher Intensität für andere Bis-Addukte von C_{60} beschrieben.^[12b]

Während das entsprechende, durch Addition des einfachen, über einen *p*-Xylylen-Spacer verknüpften Bis-Malonats [*p*-(EtOCOCH₂CO₂CH₂)₂C₆H₄] an C₆₀ erhaltene *trans*-4-Bis-Addukt^[8] C₂-symmetrisch und somit achiral ist, führt die Verbrückung der Fullerenkugel in **8** mit dem 2,5-disubstituierten Hydrochinonring des [34]Krone-10-Makrocyclus ein planar-chirales Element in das Molekül ein, das somit C₁-symmetrisch wird. Als Folge davon sind die beiden benzylischen Methylengruppen sowie die beiden Protonen in jeder Gruppe jeweils paarweise diastereotop, was zu vier Doublets (J = 11 Hz) im 300-MHz-¹H-NMR-Spektrum bei δ = 4.59, 5.30, 5.71 und 6.45 führt. Im Unterschied dazu erscheinen alle vier benzylischen Methylenprotonen in den rasch racemisierenden C₂-symmetrischen Enantiomeren von **7** als das erwartete Singulett bei

$\delta = 5.52$. Das 125-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **8** zeigte 51 der erwarteten 60 Signale für die Fullerene-C-Atome. Computergestützte Modelluntersuchungen^[14] ergaben, daß der (bezüglich der Kohlenstoffkugel) proximale Hydrochinonring in **8** und einer der sechsgliedrigen Ringe auf der C_{60} -Oberfläche eine nahezu perfekte π -Stapelwechselwirkung mit einem Abstand von 3.5 Å eingehen, was auf das Vorhandensein von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen^[15] zwischen den beiden Ringen schließen läßt.

Im folgenden untersuchten wir, ob der Fuleren-Kronenether **8**,^[16] welcher in seinem Rezeptorteil sehr Bis(*p*-phenylen)-[34]kron-10 **1** ähnelt, als Wirt für den π -elektronenarmen Gast **9**·2PF₆, das Bis(hexafluorophosphat)-Salz von Paraquat (*N,N'*-Dimethyl-4-4'-bipyridinium-Dikation),^[17] wirkt. In Me₂CO bildet **1** mit **9**·2PF₆ einen 1:1-Komplex ($K_a = 730 \text{ L mol}^{-1}$, $\Delta G^\circ = -3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$),^[17] wobei die π -elektronenarme Bipyridiniumeinheit in den Hohlraum des Kronenethers mit seinen beiden elektronenreichen Hydrochinonringen eingefädelt ist. Die Bindungsaffinität für **9**·2PF₆ wurde in CD₃CN/CDCl₃ (1/1) bestimmt, da **8** in den für derartige Komplexbildungsstudien üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln Me₂CO und MeCN nur schlecht löslich ist. Die Auswertung der komplexierungsinduzierten Verschiebungen der Protonensignale der Hydrochinoneinheiten in ¹H-NMR-Bindungstitrationen (298 K)^[18] lieferte $K_a = 60 \pm 11 \text{ L mol}^{-1}$ ($\Delta G = -2.44 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) für den aus **8** und **9**·2PF₆ gebildeten 1:1-Komplex. Trotz des günstigeren Lösungsmittels ist der K_a -Wert somit beträchtlich kleiner als derjenige,^[17] der für den entsprechenden Wirt-Gast-Komplex mit **1** gemessen wurde. Die ¹H-NMR-Daten belegen jedoch klar, daß bei beiden Assoziationen Pseudorotaxan-artige Einschlußkomplexe gebildet werden. Wahrscheinlich wird im Komplex mit **8** die stabilisierende Donor(D)-Acceptor(A)-Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast durch die konkurrierende D-A-Wechselwirkung zwischen dem proximalen Hydrochi-

nonring und C_{60} abgeschwächt. Wegen der starken Absorptionsbanden der Fullereneinheit konnte die Stärke dieser Wechselwirkungen nicht anhand der UV/Vis-Spektren abgeschätzt werden.

Trotz des niedrigen K_a -Wertes des $8 \cdot 9 \cdot 2\text{PF}_6$ -Komplexes wurde die Synthese des C_{60} -enthaltenden [2]Catenans $12 \cdot 4\text{PF}_6$ durch Selbstorganisation versucht. Eine Lösung des Fullerens-Kronenethers **8**, des Bis(pyridylpyridinium)-Salzes $10 \cdot 2\text{PF}_6$ und von *p*-Xylylendibromid **11** wurde in Gegenwart eines Überschusses an NH_4PF_6 in DMF zehn Tage bei 293 K gerührt (Schema 1), woraufhin ein bräunlich-roter Feststoff in 18% Ausbeute isoliert und als das C_{60} -enthaltende [2]Catenan $12 \cdot 4\text{PF}_6$ identifiziert wurde. Das Liquid-Secondary-Ion-Massenspektrum (LSI-MS) zeigte ein für Catenane charakteristisches Fragmentierungsmuster^[19] (Abb. 1). Im Spektrum erscheinen Peaks bei m/z 2497, 2351 und 2206, die den durch Verlust von einem, zwei bzw. drei PF_6^- -Gegenionen aus $12 \cdot 4\text{PF}_6$ gebildeten Pseudomolekülien entsprechen. Weiter-

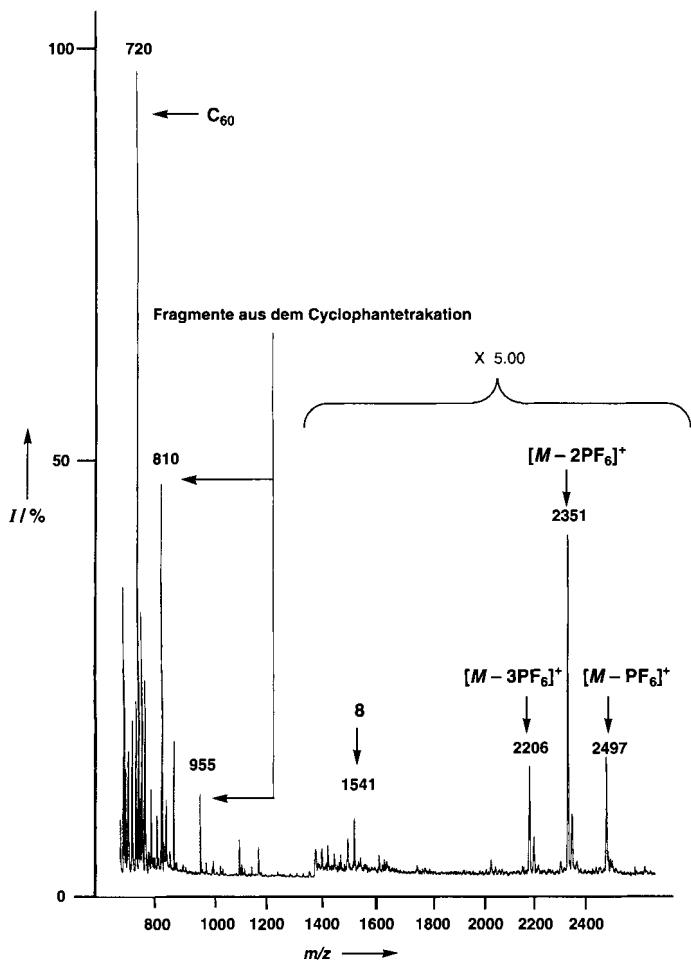


Abb. 1. LSI-Massenspektrum des [2]Catenans $12 \cdot 4 \text{PF}_6$. Die Signale in der m/z -Region von 1400–2600 wurden um den Faktor fünf intensiver dargestellt.

hin findet man Peaks bei m/z 1541, 810 und 720, die durch Fragmentierung des [2]Catenans entstehen: Der Peak bei m/z 1541 entspricht dem freien Fulleren-Kronenether **8** und der bei m/z 810 dem Molekülion der Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Komponente nach Verlust ihrer PF_6^- -Gegenionen. Ein starkes C_{60} -Signal bei m/z 720 wird ebenfalls beobachtet.

Das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, 298 K; Abb. 2) lieferte eine weitere Bestätigung der für $12 \cdot 4 \text{PF}_6$ angenommenen [2]Catenan-Struktur. Das breite Singulett bei $\delta = 8.90$ sowie das verbreiterte Dublett bei $\delta = 7.68$ können den acht α -bzw. β -Bi-

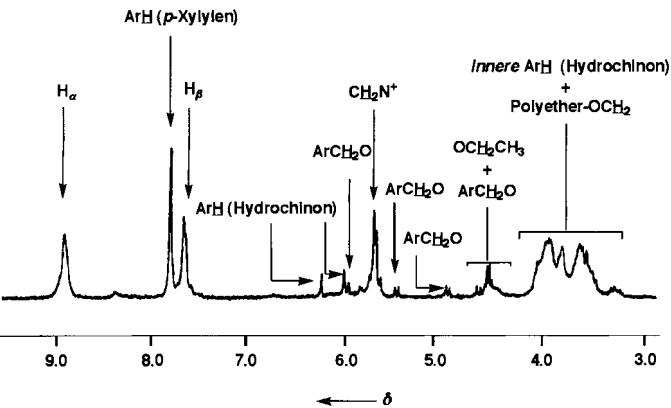


Abb. 2. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_3CN , RT) von $12 \cdot 4 \text{PF}_6$.

pyridinium-Protonen des tetrakationischen Cyclophans zugeordnet werden. Ein Singulett bei $\delta = 7.79$ und ein Multiplett bei $\delta = 5.67$ entsprechen den Signalen der je acht Protonen der Xylylen-Spacer bzw. der benachbarten Methylenprotonen in den „Ecken“ dieser Komponente. Die aromatischen Protonen des substituierten Hydrochinonrings erscheinen als zwei Singulets bei $\delta = 6.23$ und 6.01. In der Arenregion des Spektrums werden keine Signale für Protonen des unsubstituierten Hydrochinonrings beobachtet. Diese erscheinen im Fulleren-Kronenether **8** als Singulett bei $\delta = 6.74$. Da dieser Hydrochinonring im [2]Catenan jedoch im Hohlraum des Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)s eingeschlossen ist, werden diese Protonen sehr stark abgeschirmt und ihre Signale werden in den Bereich der Signallagen der Polyether-Protonen hochfeldverschoben.^[20] Vier Dubletts mit geminalen Kopplungen treten bei $\delta = 5.98$, 5.45, 4.94 und 4.60 auf; sie werden den beiden Paaren der sich in unterschiedlicher diastereomerer Umgebung befindlichen *p*- $(\text{OCOCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ -Protonen zugeordnet.

Intramolekulare D-A-D-A-Stapel von π -elektronenreichen Hydrochinonringen und π -elektronenarmen Bipyridiniumeinheiten sind in [2]Catenanen wohlbekannt^[21]. Im Falle des C_{60} -enthaltenden [2]Catenans $12 \cdot 4 \text{PF}_6$ wirkt der proximale, substituierte Hydrochinonring ebenfalls als π -elektronenreicher Exodonor und wechselwirkt zusätzlich mit dem elektronenziehenden Fullerenrest. Diese Wechselwirkung führt dazu, daß es in $12 \cdot 4 \text{PF}_6$ zu einer bisher bei [2]Catenanen nicht beobachteten, intramolekularen A-D-A-D-A-Stapelung kommt (Abb. 3).

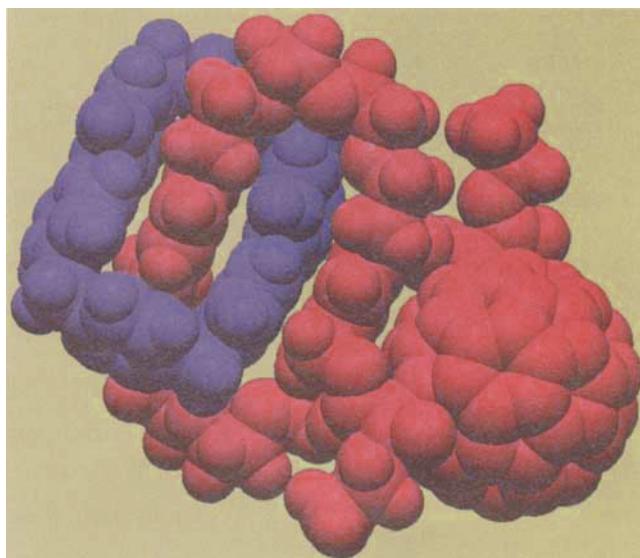


Abb. 3. Computermodell des [2]Catenan-Tetrakations 12^{4+} . Deutlich zu erkennen ist die fünfsame intramolekulare A-D-A-D-A-Stapelwechselwirkung.

In dieser Untersuchung wurden zwei Gebiete aktueller chemischer Forschung miteinander verknüpft, um über recht neue Synthesemethoden und unter Anwendung des Selbstorganisationsprinzips^[6] ein Supermolekül herzustellen, das eine Kombination aus zwei topologisch nichttrivialen – d. h. nicht durch planare Graphen repräsentierbaren – Molekülen,^[22] einem makrocyclischen Bis-Addukt von C_{60} und einem Catenan, repräsentiert.

Experimentelles

8: Eine Lösung von C_{60} (300 mg, 0.416 mmol), **7** (343 mg, 0.416 mmol) und **I₂** (211 mg, 0.832 mmol) in PhMe (600 mL) wurde unter N_2 gerührt. DBU (379 mg, 2.50 mmol) wurde zugegeben, und die Farbe der Lösung schlug sofort von tiefvio-

lett nach weinrot um. Die Mischung wurde über Nacht unter N_2 gerührt, anschließend durch SiO_2 filtriert, wobei mit PhMe zuerst nicht umgesetztes C_{60} (violett) und dann mit $CH_2Cl_2/MeOH$ (98/2) das Produkt (rot) der doppelten Bingel-Reaktion eluiert wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und das Produkt säulenchromatographisch (SiO_2 , $CH_2Cl_2/MeOH$, 99/1, dann 98/2) gereinigt, wobei 8 als bräunlich-rote, glasartiges Produkt (140 mg, 22%) erhalten wurde. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2871, 1744, 1506, 1453, 1421, 1364, 1239, 1104, 1062, 927, 862, 827, 735, 705 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ): 280 (155 000), 365 (62 500), 417 (sh, 35 000), 472 (25 000), 635 (5000), 701 nm (3200); 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 1.50–1.55 (zwei überlagerte Triplets, J = 7.1 Hz, 6 H), 3.62–3.85 (m, 28 H), 3.97–3.98 (m, 4 H), 4.56–4.58 (m, 4 H), 4.59 (d, J = 11 Hz, 1 H), 5.30 (d, J = 11 Hz, 1 H), 5.71 (d, J = 11 Hz, 1 H), 6.45 (d, J = 11 Hz, 1 H), 6.51 (s, 1 H), 6.74 (s, 4 H), 6.79 (s, 1 H); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 14.2, 14.3, 49.2, 49.4, 62.5, 63.5, 64.3, 68.2, 68.8, 69.2, 69.4, 69.5, 69.8, 70.4, 70.7, 70.8, 70.9, 70.9, 72.5, 115.5, 116.2, 116.6, 125.2, 126.3, 128.0, 129.8, 131.0, 140.6, 140.8, 141.0, 141.2, 141.3, 141.4, 141.5, 141.6, 141.9, 142.1, 142.2, 142.4, 142.7, 142.8, 142.8, 143.1, 143.2, 144.3, 144.4, 144.6, 144.8, 144.8, 145.0, 145.1, 145.1, 145.2, 145.2, 145.3, 145.3, 145.4, 145.9, 146.1, 146.3, 146.5, 146.8, 147.0, 147.0, 147.9, 148.1, 148.2, 148.4, 151.2, 152.3, 153.1, 153.1, 163.6, 164.1, 164.2, 164.3; FAB-MS (m -Nitrobenzylalkohol): m/z : 1541 [$M + H^+$], 720 [C_{60}^+]; Elementaranalyse (%): ber. für $C_{100}H_{52}O_{18} \cdot 0.7CH_2Cl_2$: C 75.55, H 3.36; gef.: C 75.34, H 3.70.

12·4PF₆: Eine Lösung von 8 (70 mg, 0.045 mmol), 10·2PF₆ (32 mg, 0.045 mmol), 11 (12 mg, 0.045 mmol) und NH₄PF₆ (100 mg, 0.61 mmol) in wasserfreiem DMF (10 mL) wurde 10 d unter N_2 gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl in CH_2Cl_2 (100 mL) aufgenommen, wobei ein bräunlich-roter Niederschlag und eine tiefrote Lösung erhalten wurden. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit CH_2Cl_2 (50 mL), destilliertem H₂O (50 mL) und heißem destilliertem H₂O (50 mL) gewaschen. Der zurückbleibende Feststoff wurde in MeCN (5 mL) gelöst, und die Lösung wurde den Dämpfen von iPr_2O (1 mL) ausgesetzt. Ein gebildeter, farbloser Niederschlag wurde abfiltriert; anschließend wurde Et₂O tropfenweise zur MeCN-Lösung gegeben, bis sich eine Suspension bildete. Diese wurde zentrifugiert und die bräunlich-rote Lösung abdekantiert. Das feste Produkt wurde chromatographisch an SiO_2 mit einer gesättigten Lösung von NH₄PF₆ in Me₂CO gereinigt, das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff ergiebig mit Wasser gewaschen, wobei das [2]Catenan 12·4PF₆ (20 mg, 18%) als bräunlich-roter Festkörper erhalten wurde. IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3327, 3135, 3048, 2920, 1743, 1636, 1508, 1404, 1232, 832, 790, 739 cm^{-1} ; UV/Vis (MeCN): λ_{max} (ϵ): 280 (88 420), 325 (50 000), 421 (21 050), 463 (9200), 636 nm (3700); 1H -NMR (300 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ = 1.43–1.44 (m, 6 H), 3.40–4.05 (m, 36 H), 4.44–4.52 (m, 4 H), 4.60 (d, J = 11 Hz, 1 H), 4.94 (d, J = 11 Hz, 1 H), 5.45 (d, J = 11 Hz, 1 H), 5.62–5.73 (m, 8 H), 5.98 (d, J = 11 Hz, 1 H), 6.01 (s, 1 H), 6.23 (s, 1 H), 7.68 (d, J = 5.9 Hz, 8 H), 7.79 (s, 8 H), 8.90 (br. s, 8 H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ = 14.6, 29.8, 30.0, 32.2, 62.5, 64.7, 65.8, 67.8, 69.4, 70.0, 70.2, 70.4, 70.5, 70.7, 70.9, 71.5, 71.9, 72.0, 113.0, 116.4, 117.2, 125.8, 126.3, 127.7, 128.6, 129.3, 130.4, 130.6, 131.2, 132.9, 133.1, 137.6, 139.9, 140.1, 141.1, 141.1, 141.5, 141.8, 142.1, 142.2, 142.4, 142.9, 143.0, 143.2, 143.6, 143.9, 144.8, 145.2, 145.3, 145.8, 146.1, 146.3, 146.7, 147.2, 147.3, 147.6, 147.9, 148.1, 149.1, 151.2, 152.0, 164.3, 164.6, 164.7, 164.9; LSI-MS: m/z : 2642 [$M + H^+$], 2497 [$M^+ - PF_6^-$], 2351 [$M^+ - 2PF_6^-$], 2206 [$M^+ - 3PF_6^-$], 1541 [$[8]^+$], 810 [$Cyclo-bis(paraquat-p-phenylen)^+ - 2PF_6^-$], 720 [C_{60}^+].

Eingegangen am 28. Januar 1997 [Z10049]

Stichworte: Catenane · Donor-Acceptor-Komplexe · Fullerene · Kronenverbindungen · Supramolekulare Chemie

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* **1985**, *318*, 162–163.
 [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* **1990**, *347*, 354–358.
 [3] a) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994; b) F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, *271*, 317–323; c) „Fullerene Chemistry“: *Tetrahedron Symposia-In-Print Number 60* (Hrsg.: A. B. Smith III) in *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4925–5262.
 [4] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795–810; b) J.-F. Nierengarten, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 375–376; c) D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Livoreil, L. Pérez-García, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *ibid.* **1996**, *118*, 3905–3913; d) P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396–1399; e) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828; f) P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 729–736; g) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303–5111; h) F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1619–1622; i) A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *ibid.* **1995**, *107*, 1324–1327 bzw. **1995**, *34*, 1209–1212; j) A. G. Johnston, D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, M. D. Deegan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10 662–10 663; k) D. Whang, Y.-M. Jeon, J. Heo, K. Kim, *ibid.* **1996**, *118*, 11 333–11 334.
- [5] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, 1971.
 [6] a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153–180; b) J. P. Mathias, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196.
 [7] F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 781–782.
 [8] J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2242–2244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2101–2103.
 [9] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
 [10] M. Asakawa, W. Dehaen, G. L'abbé, S. Menzer, J. Nouwen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9591–9594, zit. Lit.
 [11] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig durch Fast-Atom-Bombardement-, Matrix-assistierte Laserdesorptions/ionisations-Flugzeit- oder LSI-Massenspektrometrie, IR- und UV/Vis- sowie 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Alle Vorstufen zu 12·4PF₆ gaben darüber hinaus korrekte Elementaranalysen.
 [12] a) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437–438; b) F. Djojo, A. Herzog, I. Lamparth, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1537–1547.
 [13] Q. Lu, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4764–4768.
 [14] a) A. Pasquarello, M. Schlüter, R. C. Haddon, *Science* **1992**, *257*, 1660–1661; b) R. Zansai, P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 270–280.
 [15] Das [2]Catenan 12·4PF₆ wurde mit dem Eingabemodus des Programms Macromodel 5.1 (F. Mahamadi, N. G. K. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, D. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440–467) konstruiert. Anschließend wurde die Geometrie durch Energieminimierung optimiert, wobei die Polak-Ribiére-Conjugate-Gradient (PRCG)-Methode, das AMBER*-Kraftfeld und das Generalized-Born-Surface-Accessible (GB/SA)-Solvatationsmodell für H₂O in Macromodel 5.1 verwendet wurden. Die energetisch günstigste Konformation wurde mit der Moleküldynamikmethode ermittelt, wobei stufenweise simulierte Äquilibrierungen in je einer 10-ps-Stufe, gefolgt von zwei 20-ps-Stufen, unter Anwendung der PRCG-Methode, des AMBER*-Kraftfelds und des GB/SA-Modells für H₂O durchgeführt wurden. Die simulierte Temperatur wurde von 300 über 150 auf 50 K erniedrigt, wobei eine Badkonstante von 5.0 ps in allen Stufen angewandt wurde. Das Zeitintervall betrug in den ersten beiden Schritten 1.5 fs und wurde auf 2.0 fs im letzten Schritt verlängert.
 [16] a) F. Diederich, U. Jonas, V. Gramlich, A. Herrmann, H. Ringsdorf, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2445–2453; b) F. Arias, Q. Xie, L. Echegoyen, Y. Wu, Q. Lu, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6388–6394; c) F. Arias, L. A. Godínez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6086–6087.
 [17] B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1064–1066.
 [18] Die Titrationen wurden bei $[8] \approx 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ und $[9 \cdot 2PF_6] = 10^{-4} - 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ durchgeführt, und die K_a -Werte wurden durch nichtlineare Kurvenanpassung ermittelt. Die maximal beobachteten ($\Delta\delta_{obs,max}$) und die für Sättigungskomplexierung berechneten Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta_{sat}$) der Signale der Protonen des proximalen und des distalen Hydrochinonrings betragen $\Delta\delta_{obs,max} = 0.22$ bzw. 0.25 und $\Delta\delta_{sat} = 0.473 \pm 0.068$ bzw. 0.435 ± 0.042 .
 [19] a) W. Vetter, E. Logemann, G. Schill, *Org. Mass. Spectrom.* **1977**, *12*, 351–369; b) P. R. Ashton, C. L. Brown, J. R. Chapman, R. T. Gallagher, J. F. Stoddart, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7771–7774; c) C. Dietrich-Buchecker, E. Leize, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselaer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2257–2258.
 [20] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, 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*, 193–218.
 [21] a) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1159–1167; b) P. R. Ashton, C. G. Claessens, W. Hayes, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1994–1997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1862–1865.
 [22] J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 131–162.