

- [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  $\text{CHCl}_3$  enthalten ist. Trotz der Bedeutung des Ethanols beim Züchten der Kristalle hat es bei diesen niedrigen Konzentrationen kaum einen Einfluß auf die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -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/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (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 dunkel-purpurfarbener 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-re),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.291 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 27.06^\circ$ . – **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 17 471 beobachtete Reflexe ( $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$ ),  $wR_2 = 0.2099$  für 24 123 unabhängige Reflexe (1884 Variablen verfeinert), dazu zählen negative  $F^2$ -Werte (max./min. Resterlektronendichte  $0.76/-0.45 \text{ e \AA}^{-3}$ ); **2**:  $R_1 = 0.1030$  für 3993 beobachtete und  $wR_2 = 0.2912$  für 8081 unabhängige Reflexe (463 Variable, max./min. Resterlektronendichte  $0.63/-0.71 \text{ e \AA}^{-3}$ ). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 099“ 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@chemcrs.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  $\pi$ -Komplexierung oder der  $\pi$ - $\pi$ -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 Fulleren-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 Fullere[n]<sup>[1]</sup> Anfang der 90er Jahre in makroskopischen Mengen verfügbar wurden,<sup>[2]</sup> wurde eine große Vielzahl an Methoden zur kovalenten Funktionalisierung dieser neuen Kohlenstoffallotropen entwickelt.<sup>[3]</sup> Ebenfalls in den vergangenen Jahren haben Chemiker gelernt, über nichtkovalente zwischenmolekulare Wechselwirkungen mechanisch miteinander verknüpfte Moleküle mit faszinierenden topologischen Eigenschaften<sup>[4]</sup> – vor allem Catenane und Rotaxane<sup>[5]</sup> – durch Selbstassoziation<sup>[6]</sup> aufzubauen. Herausragende elektronische Eigenschaften wie der starke elektronenziehende Charakter ließen uns  $\text{C}_{60}$  als eine attraktive Komponente zum Einbau in Rotaxane<sup>[7]</sup> und Catenane erscheinen. Wir berichten nun über den Aufbau des ersten  $\text{C}_{60}$ -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<sup>[8]</sup> von  $\text{C}_{60}$  durch Cyclisierung der Kohlenstoffkugel mit Bis-Malonaten in einer doppelten Bingel-Addition.<sup>[9]</sup> Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte regioselektive Anknüpfung des zwei  $\pi$ -elektronenreiche Hydrochinonringe enthaltenden Bis(*p*-phenylen)-[34]krone-10 **1** an  $\text{C}_{60}$  unterstreicht eindrucksvoll die breite Verwendbarkeit dieser Methode. Anschließend beschreiben wir den templatgesteuerten Aufbau von Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)<sup>[10]</sup> um den mit  $\text{C}_{60}$  funktionalisierten makrocyclischen Polyether unter Bildung eines [2]Catenans, eines exotischen Moleküls von ungewöhnlicher Topologie und unbestrittenem ästhetischen Reiz.

Zur Anbindung an  $\text{C}_{60}$  in einer doppelten Bingel-Addition wurde das von [34]Krone-10 abgeleitete Bis-Malonat **7** hergestellt (Schema 1). Makrocyclisierung ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , MeCN) des Bis-Tosylats **2** mit dem Hydrochinon **3** führte zu **4**; dessen Reduktion ( $\text{LiAlH}_4$ , THF) lieferte das Diol **5**, das mit Ethylmalonylchlorid **6** in Gegenwart von Pyridin zu **7** reagierte.<sup>[11]</sup> Die Reaktion von **7** mit  $\text{C}_{60}$  ( $\text{I}_2$ , 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), PhMe; Schema 1) lieferte regioselektiv das macrocyclische *trans*-4-Bis-Addukt<sup>[8, 12]</sup> **8** in 22% Ausbeute.

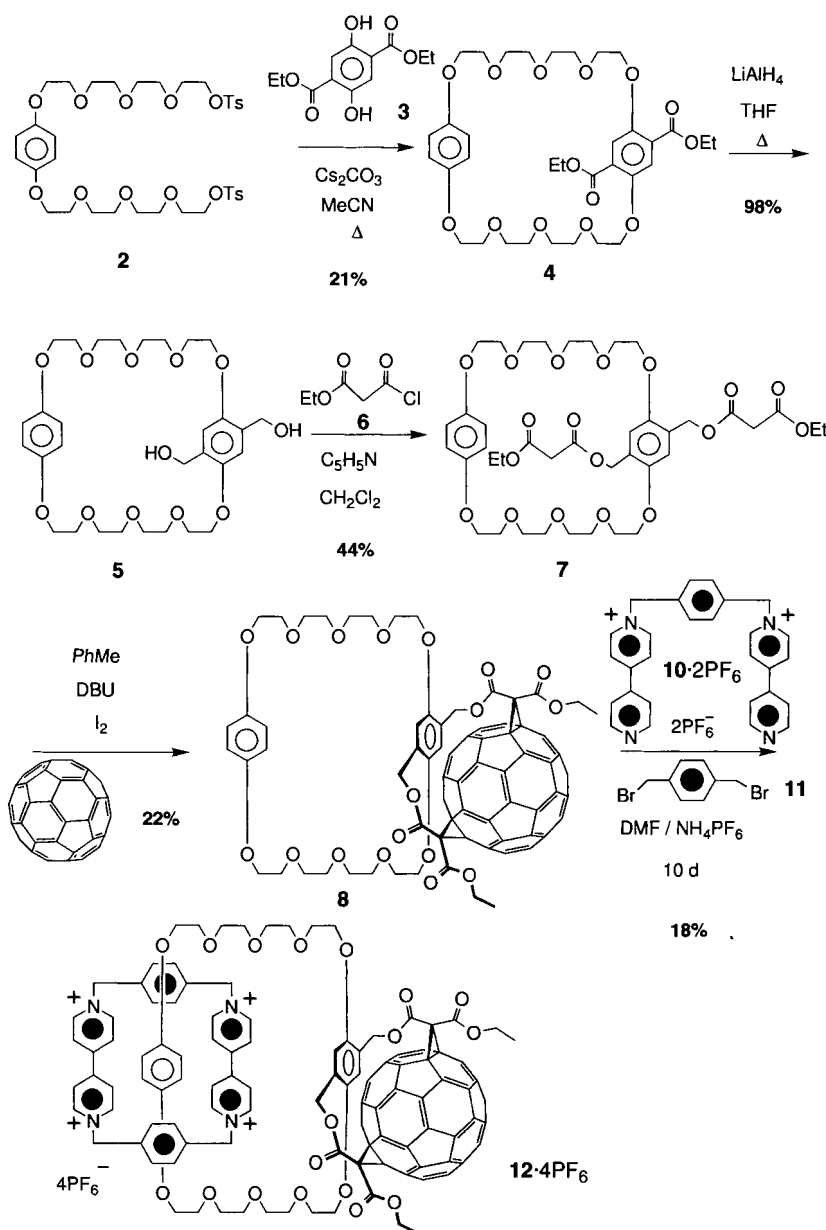
Die relativen Positionen der beiden Cyclopropanringe auf der  $\text{C}_{60}$ -Oberfläche von **8** wurden durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-

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

Prof. J. F. Stoddart,<sup>[+]</sup> Dr. J. A. Preece, Dr. F. M. Raymo,<sup>[+]</sup> P. R. Ashton,  
 M. Gómez-López<sup>[+]</sup>  
 School of Chemistry, University of Birmingham  
 Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)  
 Telefax: Int. +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 Jaurlaritzako 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 **12·4PF<sub>6</sub>** durch Selbstorganisation.

(CDCl<sub>3</sub>, 298 K) sowie die UV/Vis-Spektren (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gestützt.<sup>[8, 12, 13]</sup> Die UV/Vis-Banden des Bis-Addukts **8** sind recht intensiv; es wurden jedoch Banden ähnlich hoher Intensität für andere Bis-Addukte von C<sub>60</sub> beschrieben.<sup>[12b]</sup>

Während das entsprechende, durch Addition des einfachen, über einen *p*-Xylylen-Spacer verknüpften Bis-Malonats [*p*-(EtOCOCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] an C<sub>60</sub> erhaltene *trans*-4-Bis-Addukt<sup>[8]</sup> C<sub>s</sub>-symmetrisch und somit achiral ist, führt die Verbrückung der Fullerenkugel in **8** mit dem 2,5-disubstituierten Hydrochinonring des [34]Krone-10-Makrocyclus ein planarchirales Element in das Molekül ein, das somit C<sub>1</sub>-symmetrisch wird. Als Folge davon sind die beiden benzyliischen Methylengruppen sowie die beiden Protonen in jeder Gruppe jeweils paarweise diastereotop, was zu vier Dubletts (*J* = 11 Hz) im 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\delta$  = 4.59, 5.30, 5.71 und 6.45 führt. Im Unterschied dazu erscheinen alle vier benzyliischen Methylengruppen in den rasch racemisierenden C<sub>2</sub>-symmetrischen Enantiomeren von **7** als das erwartete Singulett bei

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

Im folgenden untersuchten wir, ob der Fulleren-Kronenether **8**,<sup>[16]</sup> welcher in seinem Rezeptorteil sehr Bis(*p*-phenyl)-[34]krone-10 **1** ähnelt, als Wirt für den  $\pi$ -elektronenarmen Gast **9·2PF<sub>6</sub>**, das Bis(hexafluorophosphat)-Salz von Paraquat (*N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-Dikation),<sup>[17]</sup> wirkt. In Me<sub>2</sub>CO bildet **1** mit **9·2PF<sub>6</sub>** einen 1:1-Komplex (*K<sub>a</sub>* = 730 L mol<sup>-1</sup>,  $\Delta G^\circ$  = -3.9 kcal mol<sup>-1</sup>),<sup>[17]</sup> wobei die  $\pi$ -elektronenarme Bipyridiniumeinheit in den Hohlraum des Kronenethers mit seinen beiden elektronenreichen Hydrochinonringen eingefädelt ist. Die Bindungsaffinität für **9·2PF<sub>6</sub>** wurde in CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>3</sub> (1/1) bestimmt, da **8** in den für derartige Komplektierungsstudien üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln Me<sub>2</sub>CO und MeCN nur schlecht löslich ist. Die Auswertung der komplexierungsinduzierten Verschiebungen der Protonensignale der Hydrochinoneinheiten in <sup>1</sup>H-NMR-Bindungstitrationen (298 K)<sup>[18]</sup> lieferte *K<sub>a</sub>* = 60 ± 11 L mol<sup>-1</sup> ( $\Delta G$  = -2.44 ± 0.1 kcal mol<sup>-1</sup>) für den aus **8** und **9·2PF<sub>6</sub>** gebildeten 1:1-Komplex. Trotz des günstigeren Lösungsmittels ist der *K<sub>a</sub>*-Wert somit beträchtlich kleiner als derjenige,<sup>[17]</sup> der für den entsprechenden Wirt-Gast-Komplex mit **1** gemessen wurde. Die <sup>1</sup>H-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 Hydrochinonring und C<sub>60</sub> abgeschwächt. Wegen der starken Absorptionsbanden der Fullereinheit konnte die Stärke dieser Wechselwirkungen nicht anhand der UV/Vis-Spektren abgeschätzt werden.

Trotz des niedrigen *K<sub>a</sub>*-Wertes des **8·9·2PF<sub>6</sub>**-Komplexes wurde die Synthese des C<sub>60</sub>-enthaltenden [2]Catenans **12·4PF<sub>6</sub>** durch Selbstorganisation versucht. Eine Lösung des Fulleren-Kronenethers **8**, des Bis(pyridylpyridinium)-Salzes **10·2PF<sub>6</sub>** und von *p*-Xylylendibromid **11** wurde in Gegenwart eines Überschusses an NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in DMF zehn Tage bei 293 K gerührt (Schema 1), woraufhin ein bräunlich-roter Feststoff in 18% Ausbeute isoliert und als das C<sub>60</sub>-enthaltende [2]Catenan **12·4PF<sub>6</sub>** identifiziert wurde. Das Liquid-Secondary-Ion-Massenspektrum (LSI-MS) zeigte ein für Catenane charakteristisches Fragmentierungsmuster<sup>[19]</sup> (Abb. 1). Im Spektrum erscheinen Peaks bei *m/z* 2497, 2351 und 2206, die den durch Verlust von einem, zwei bzw. drei PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Gegenionen aus **12·4PF<sub>6</sub>** gebildeten Pseudomolekülonen entsprechen. Weiter-

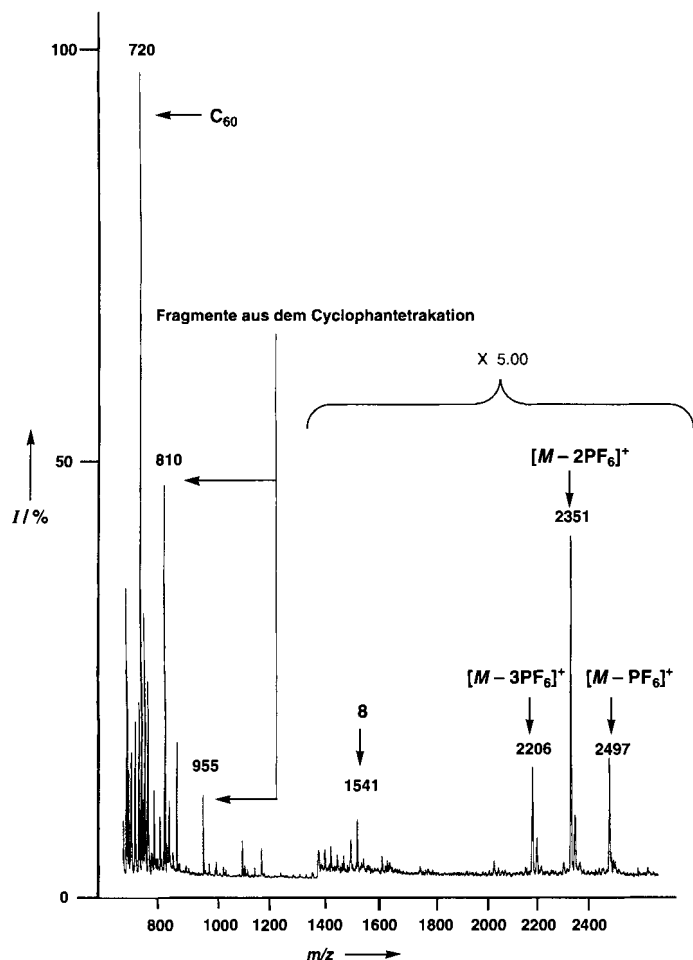


Abb. 1. LSI-Massenspektrum des [2]Catenans  $12 \cdot 4PF_6$ . Die Signale in der  $m/z$ -Region von 1400–2600 wurden um den Faktor fünf intensiver dargestellt.

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 Molekölion der Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)-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  $12 \cdot 4PF_6$  angenommenen [2]Catenan-Struktur. Das breite Singulett bei  $\delta = 8.90$  sowie das verbreiterte Dublett bei  $\delta = 7.68$  können den acht  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Bi-

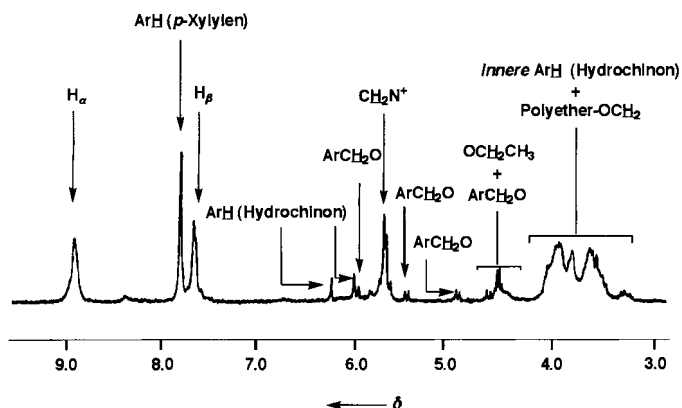


Abb. 2. Ausschnitt aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $CD_3CN$ , RT) von  $12 \cdot 4PF_6$ .

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 Singulett 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*-phenyl)s eingeschlossen ist, werden diese Protonen sehr stark abgeschirmt und ihre Signale werden in den Bereich der Signale der Polyether-Protonen hochfeldverschoben.<sup>[20]</sup> 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  $p$ -( $OCOCH_2$ ) $_2C_6H_4$ -Protonen zugeordnet.

Intramolekulare D-A-D-A-Stapel von  $\pi$ -elektronenreichen Hydrochinonringen und  $\pi$ -elektronenarmen Bipyridiniumeinheiten sind in [2]Catenanen wohlbekannt<sup>[21]</sup>. Im Falle des  $C_{60}$ -enthaltenden [2]Catenans  $12 \cdot 4PF_6$  wirkt der proximale, substituierte Hydrochinonring ebenfalls als  $\pi$ -elektronenreicher Exodonor und wechselwirkt zusätzlich mit dem elektronenziehenden Fullerenrest. Diese Wechselwirkung führt dazu, daß es in  $12 \cdot 4PF_6$  zu einer bisher bei [2]Catenanen nicht beobachteten, intramolekularen A-D-A-D-A-Stapelung kommt (Abb. 3).

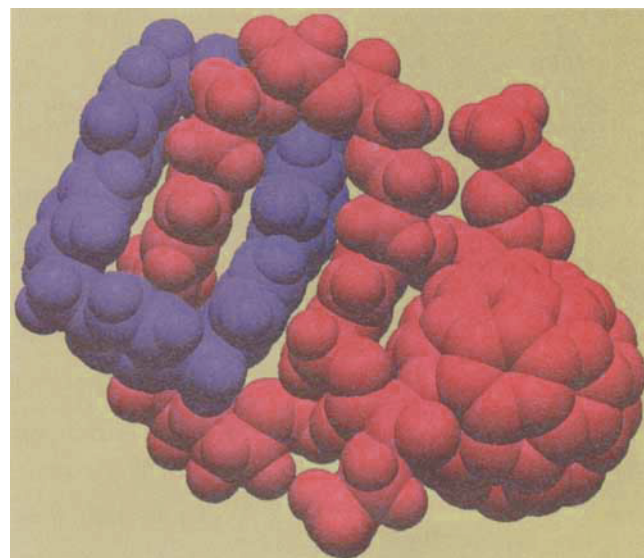


Abb. 3. Computermodell des [2]Catenan-Tetrakations  $12^{4+}$ . Deutlich zu erkennen ist die fünffache intramolekulare A-D-A-D-A-Stapelwechselwirkung.

In dieser Untersuchung wurden zwei Gebiete aktueller chemischer Forschung miteinander verknüpft, um über recht neue Synthesemethoden und unter Anwendung des Selbstorganisationsprinzips<sup>[6]</sup> ein Supermolekül herzustellen, das eine Kombination aus zwei topologisch nichttrivialen – d.h. nicht durch planare Graphen repräsentierbaren – Molekülen,<sup>[22]</sup> 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  $I_2$  (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<sub>2</sub> gerührt, anschließend durch SiO<sub>2</sub> filtriert, wobei mit PhMe zuerst nicht umgesetztes C<sub>60</sub> (violett) und dann mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (98/2) das Produkt (rot) der doppelten Biegel-Reaktion eluiert wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und das Produkt säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 99/1, dann 98/2) gereinigt, wobei 8 als bräunlich-rotes, 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<sup>-1</sup>; UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (ε): 280 (155000), 365 (62500), 417 (sh, 35000), 472 (25000), 635 (5000), 701 nm (3200); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 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, 142.2, 142.7, 142.8, 142.8, 143.1, 143.2, 144.3, 144.4, 144.6, 144.8, 144.8, 145.0, 145.1, 145.2, 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]<sup>+</sup>, 720 [C<sub>60</sub>]<sup>+</sup>; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>100</sub>H<sub>52</sub>O<sub>18</sub>·0.7 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 75.55, H 3.36; gef.: C 75.34, H 3.70.

12-4PF<sub>6</sub>: Eine Lösung von 8 (70 mg, 0.045 mmol), 10-2PF<sub>6</sub> (32 mg, 0.045 mmol), 11 (12 mg, 0.045 mmol) und NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (100 mg, 0.61 mmol) in wasserfreiem DMF (10 mL) wurde 10 d unter N<sub>2</sub> gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) aufgenommen, wobei ein bräunlich-roter Niederschlag und eine tiefrote Lösung erhalten wurden. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL), destilliertem H<sub>2</sub>O (50 mL) und heißem destilliertem H<sub>2</sub>O (50 mL) gewaschen. Der zurückbleibende Feststoff wurde in MeCN (5 mL) gelöst, und die Lösung wurde den Dämpfen von iPr<sub>2</sub>O (1 mL) ausgesetzt. Ein gebildeter, farblos Niederschlag wurde abfiltriert; anschließend wurde Et<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub> mit einer gesättigten Lösung von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in Me<sub>2</sub>CO gereinigt, das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff ergab mit Wasser gewaschen, wobei das [2]Catenan 12-4PF<sub>6</sub> (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<sup>-1</sup>; UV/Vis (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  (ε): 280 (88420), 325 (50000), 421 (21050), 463 (9200), 636 nm (3700); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 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); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 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]<sup>+</sup>, 2497 [M<sup>+</sup> – PF<sub>6</sub>], 2351 [M<sup>+</sup> – 2PF<sub>6</sub>], 2206 [M<sup>+</sup> – 3PF<sub>6</sub>], 1541 [8]<sup>+</sup>, 810 [Cyclobis(paraquat-p-phenyl)]<sup>+</sup> – 2PF<sub>6</sub>, 720 [C<sub>60</sub>]<sup>+</sup>.

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*, 5303–5311; 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*, 10662–10663; k) D. Whang, Y.-M. Jeon, J. Heo, K. Kim, *ibid.* **1996**, *118*, 11333–11334.

- [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. Bingle, *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-Bombardment-, Matrix-assistierte Laserdesorption/Ionisations-Flugzeit- oder LSI-Massenspektrometrie, IR- und UV/Vis- sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Alle Vorstufen zu 12-4PF<sub>6</sub> 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 12-4PF<sub>6</sub> 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-Ribière-Conjugate-Gradient (PRCG)-Methode, das AMBER\*-Kraftfeld und das Generalized-Born-Surface-Accessible (GB/SA)-Solvatationsmodell für H<sub>2</sub>O in MacroModel 5.1 verwendet wurden. Die energetisch günstigste Konformation wurde mit der Moleküldynamikmethode ermittelt, wobei stufenweise simulierte Äquibrierungen 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 H<sub>2</sub>O 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] ≈ 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> und [9-2PF<sub>6</sub>] = 10<sup>-4</sup>–10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> durchgeführt, und die K<sub>s</sub>-Werte wurden durch nichtlineare Kurvenanpassung ermittelt. Die maximal beobachteten (Δδ<sub>obs,max</sub>) und die für Sättigungskomplexierung berechneten Hochfeldverschiebungen (Δδ<sub>sat</sub>) der Signale der Protonen des proximalen und des distalen Hydrochinonrings betragen Δδ<sub>obs,max</sub> = 0.22 bzw. 0.25 und Δδ<sub>sat</sub> = 0.473 ± 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.