

# Cumulen-Rotaxane: Stabilisierung und Charakterisierung von [9]Cumulen\*\*

Michael Franz, Johanna A. Januszewski, Dominik Wendinger, Christian Neiss, Levon D. Movsisyan, Frank Hampel, Harry L. Anderson, Andreas Görling und Rik R. Tykwinski\*

**Abstract:** Die Stabilisierung langer  $[n]$ Cumulene wird üblicherweise erreicht, indem sterisch anspruchsvolle „Schutzgruppen“ an den Enden angebracht werden, welche die reaktive Kohlenstoffkette abschirmen. Wir stellen hier eine alternative Strategie vor: Stabilisierung durch Einfädeln der  $sp$ -Kohlenstoffkette in einen Phenanthrolin-basierten Makrocyclus. Dies führt zu stabilen [9]Cumulen-Rotaxanen, die es uns erlauben, die Eigenschaften von  $[n]$ Cumulen in Abhängigkeit von ihrer Länge in bis dato unerreichtem Detail zu untersuchen. Dabei nutzen wir quantitative UV/Vis-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und dynamische Differenzkalorimetrie. Die experimentellen Befunde können durch DFT-Rechnungen reproduziert und verstanden werden.

Die rapide gestiegene Zahl an Studien über Graphen, Fullere und Kohlenstoffnanoröhren lässt vermuten, dass das Interesse an Kohlenstoffallotropen relativ neu ist.<sup>[1]</sup> Wie bei vielen „angesagten Themen“ gibt es jedoch zahlreiche Beispiele in der Literatur dafür, dass die Ideen schon viel früher aufkamen. So auch im Fall linearer Moleküle, die aus  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen – die Polyine und Cumulene – und die Modellverbindungen für das Kohlenstoffallotrop Carbin sind. Die Polyinchemie verzeichnete in den 1950er Jahren einen drastischen Anstieg und ist bis heute aktuell.<sup>[2–5]</sup> Über Cumulene wurde erstmals in den 1930er Jahren berichtet,<sup>[6,7]</sup> und ihre Chemie wurde in den 1950er Jahren populärer.<sup>[8–14]</sup> 1964 fasste Fischer die bis dato erhal-

tenen Ergebnisse für die wenigen bekannten [7]- und [9]Cumulene zusammen und folgerte, dass aufgrund ihrer Instabilität keine der Verbindungen als Reinstoff isoliert werden könne.<sup>[8,11]</sup>

Die frühen Arbeiten ließen bereits Schwierigkeiten bei der Synthese „langer“ Cumulene vermuten, ganz ähnlich den Problemen bei der Synthese längerer Polyine.<sup>[15]</sup> Wie bei Polyinen<sup>[2–5]</sup> hat die Verwendung sterisch anspruchsvoller Endgruppen geholfen: Kürzlich wurden [7]- und [9]Cumulene synthetisiert (Abbildung 1), und bis auf [9]*t*BuPh konnten alle

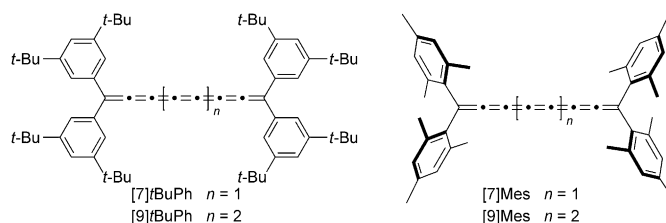


Abbildung 1. Strukturen von [7]*t*BuPh, [9]*t*BuPh, [7]Mes und [9]Mes.

kristallographisch untersucht werden.<sup>[10]</sup> [9]Cumulene sind jedoch nur bedingt in Lösung handhabbar, was die Untersuchung vieler Eigenschaften unmöglich macht. Folglich stößt die Verwendung sterisch abschirmender Endgruppen hier an ihre Grenzen. Eine alternative Strategie zur Stabilisierung könnte das „Einkapseln“ des Cumulens sein, ähnlich der Isolierung eines Metalldrahts.<sup>[16]</sup> Diese Vorgehensweise war bereits bei Polyinen<sup>[17,18]</sup> und anderen Systemen erfolgreich,<sup>[19]</sup> indem Rotaxane gebildet wurden.

Wir berichten hier von einer neuen Methode zur kinetischen Stabilisierung von [9]Cumulen durch die Bildung von Rotaxanen. Die Stabilität dieser Verbindungen erlaubte es erstmals, [9]Cumulene durch quantitative UV/Vis-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie und dynamische Differenzkalorimetrie zu analysieren.

Die für die Synthese der Cumulen-Rotaxane benötigten Tetraainvorstufen **3a,b** wurden ausgehend von den Phenanthrolinmakrocyclen **1a**<sup>[17b]</sup> bzw. **1b**<sup>[20]</sup> hergestellt (Schema 1). Die Homokupplung des Diins **2a** in Gegenwart von **1a**·Cu lieferte **3a** in guter Ausbeute (67%). Mit dem kleineren Makrocyclus **1b**·Cu ergab das Diin **2a** ebenfalls das gewünschte Rotaxan (**3b**), jedoch nur in geringer Ausbeute (5%). Eine Cadiot-Chodkiewicz-Heterokupplung<sup>[21]</sup> des Bromalkins **2b** mit **2a** in Gegenwart des Komplexes **1a**·Cu war etwas effizienter und lieferte das Rotaxan **3a** in 74% Ausbeute. Dieselbe Heterokupplung in Gegenwart von

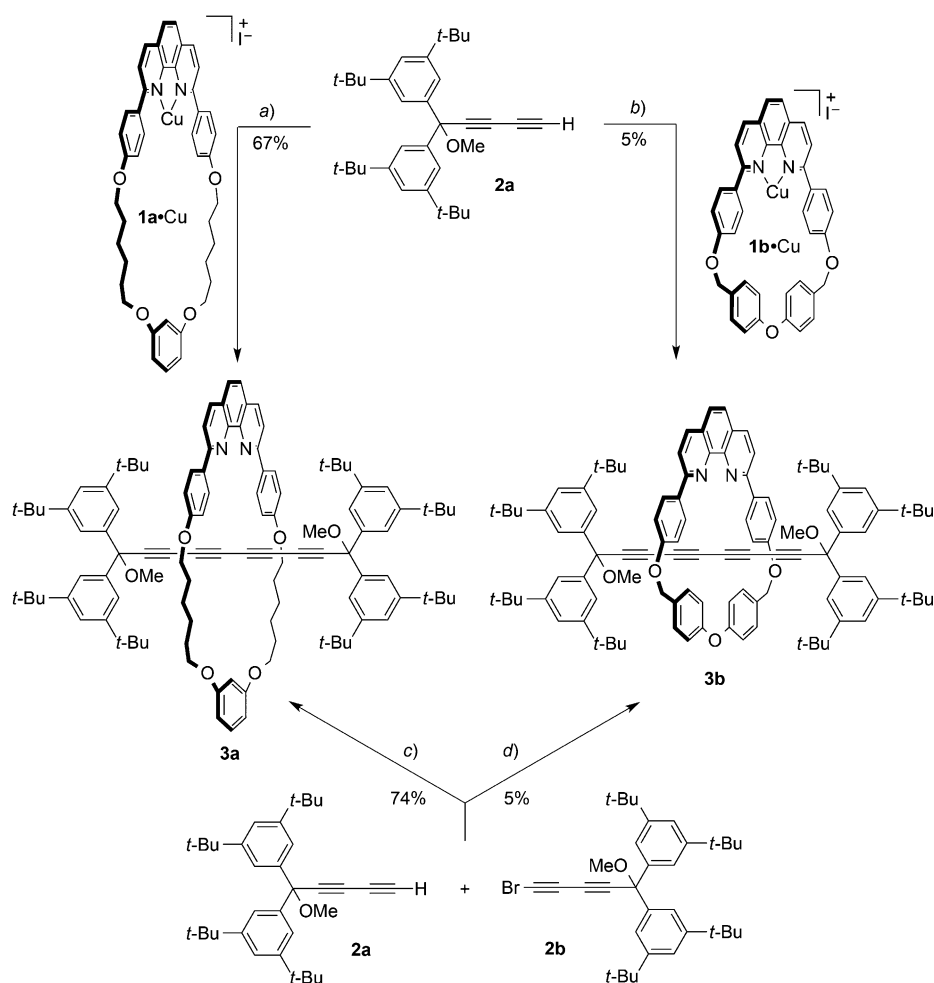
[\*] M. Franz, Dr. J. A. Januszewski, D. Wendinger, Dr. F. Hampel, Prof. Dr. R. R. Tykwinski  
Department of Chemistry and Pharmacy & Interdisciplinary Center of Molecular Materials (ICMM)  
Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)  
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)  
E-Mail: rik.tykwinski@fau.de  
Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/tykwinski>

Dr. C. Neiss, Prof. Dr. A. Görling  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie & Interdisciplinary Center of Molecular Materials (ICMM)  
Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

Dr. L. D. Movsisyan, Prof. Dr. H. L. Anderson  
Department of Chemistry, University of Oxford (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Universität Erlangen-Nürnberg und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (SFB 953 „Synthetic Carbon Allotropes“ und DFG-Förderung „Rotaxane-Protected Polyynes and Cumulenes“) finanziert. L.D.M. wurde durch ein Raffay-Manoukian-Stipendium der Universität Oxford unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501810> zu finden.



**Scheme 1.** Synthese der Rotaxane **3a** und **3b**. Reaktionsbedingungen: a) **1a**-Cu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>, THF, 60 °C, 4–24 h. b) **1b**-Cu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>, THF, 60 °C, 45–65 h. c) **1a**-Cu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF, 60 °C, 4 h. d) **1b**-Cu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF, 60 °C, 65 h.

**1b**-Cu verbesserte die Ausbeute am Rotaxan **3b** jedoch nicht (5 %).<sup>[22]</sup>

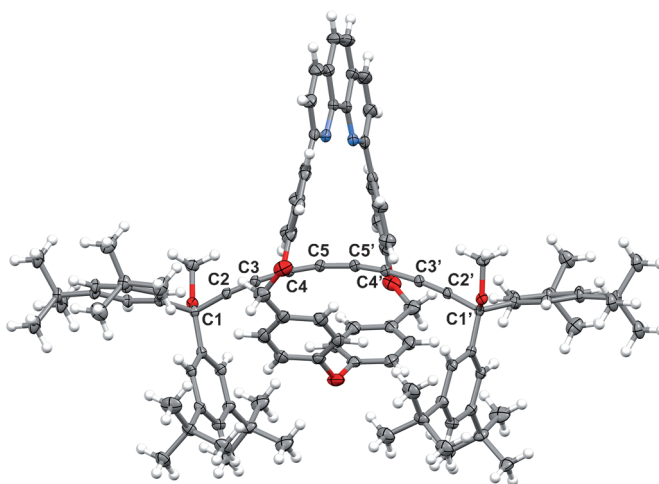
Die [9]Cumulen-Rotaxane **4a,b** wurden durch reduktive Eliminierung mit wasserfreiem SnCl<sub>2</sub> in Gegenwart von HCl erhalten (Schema 2). Die Reaktionslösung färbte sich rasch blau, und **4a** und **4b** wurden innerhalb einer Stunde gebildet. Die Lösungen wurden durch Filtern durch basisches Aluminiumoxid neutralisiert, und **4a** und **4b** konnten in reiner Form durch Umkristallisieren erhalten werden.

Eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **3b** bestätigte das Einfädeln der Achsenkomponente in den Makrocyclen **1b** (Abbildung 2 und Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) und lieferte auch eine mögliche Erklärung für die geringe Ausbeute bei der Verwendung von **1b**: Der sterische Anspruch der Struktur findet sich vermutlich auch während der Bildung von **3b** wieder, was die Ausbeute am Rotaxan verringert.

Erwähnenswert ist die Krümmung der Polyinkette in Verbindung **3b** durch das Einfädeln (Bindungswinkel 170.9–174.2°),<sup>[23]</sup> die vermutlich durch disperse/Van-der-Waals-Kräfte verursacht wird. Beispielsweise ist die elektronenarme Polyinkette von der elektronenreichen Diarylether-Einheit

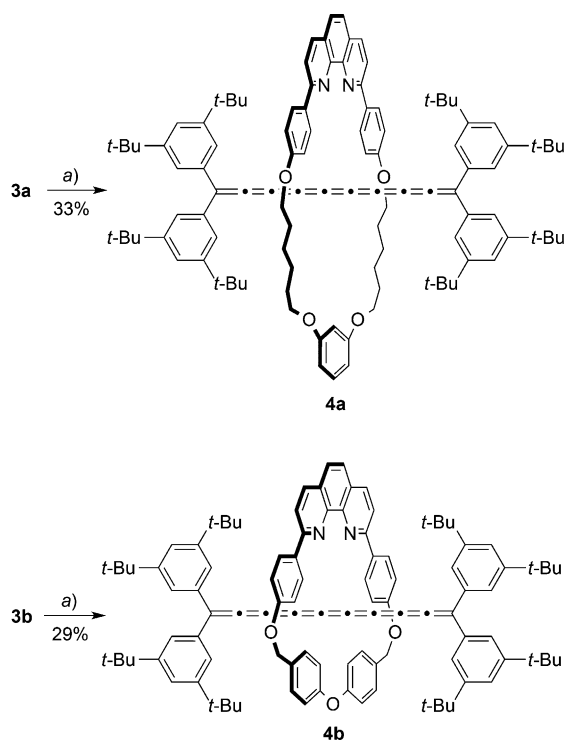
mit einer geringsten Distanz von 3.42 Å umspannt, was weniger ist als der doppelte Van-der-Waals-Radius (ca. 1.75 Å).<sup>[24]</sup> Das Polyin tritt auch in Kontakt mit den Phenanthrolin-gebundenen elektronenreichen Arylgruppen (kürzester Abstand 3.40 Å), und der geringste Abstand zwischen den C-H-Gruppen dieser Arylreste und den Polyin-Kohlenstoffatomen beträgt 2.82 Å, was für C-H/π-Wechselwirkungen spricht.<sup>[25]</sup> Auch scheinen C-H/π-Anziehungskräfte zwischen den *tert*-Butyl- und den Arylgruppen des Rotaxanrings eine Rolle zu spielen. DFT-Rechnungen bestätigen, dass disperse Wechselwirkungen eine große Rolle spielen (siehe die Hintergrundinformationen für Berechnungsdetails). Denn Rechnungen an **3b**, die Van-der-Waals-Kräfte nicht berücksichtigen, führen zu einer linearen Form des Polyins, während bei Berücksichtigung von Dispersionskräften eine gekrümmte Form resultiert. Rechnungen am Cumulen-Rotaxan **4b** liefern ein analoges Ergebnis.

Unser Hauptaugenmerk lag auf der kinetischen Stabilität der [9]Cumulen-Rotaxane **4a** und **4b** in Lösung und als Feststoff, da



**Abbildung 2.** ORTEP von **3b**. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C2-C3-C4 174.2(2), C3-C4-C5 172.7(2), C4-C5-C5' 170.89(13).

weder [9]*t*BuPh noch [9]Mes stabil ist. Sauerstofffreie Lösungen des Rotaxans **4a** und des [9]Cumulens [9]*t*BuPh in Et<sub>2</sub>O unter Argon wurden bei Raumtemperatur verglichen.



**Schema 2.** Synthese der [9]Cumulen-Rotaxane **4a** und **4b**. Reaktionsbedingungen: a)  $\text{SnCl}_2$  (wasserfrei),  $\text{HCl}$  (1 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ),  $\text{Et}_2\text{O}$ , Ar, Raumtemperatur.

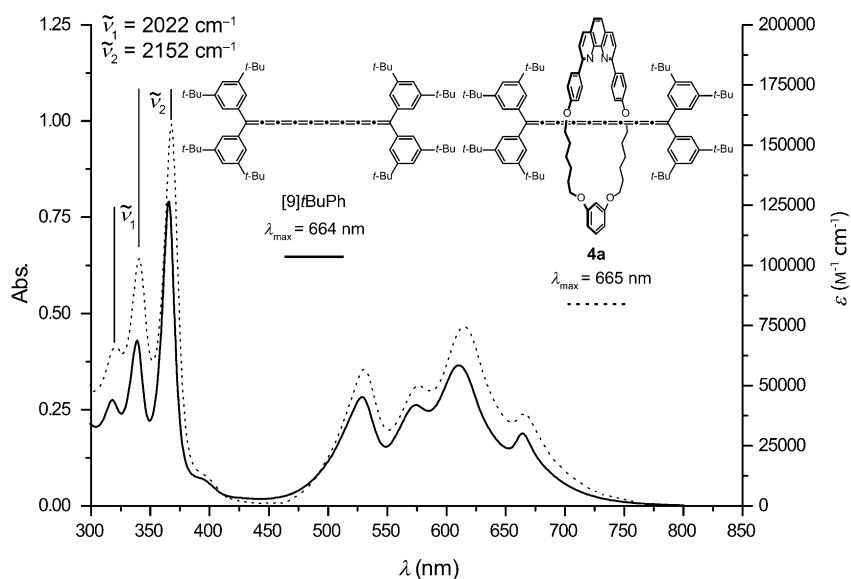
Die blaue Lösung von [9]*t*BuPh entfärbte sich binnen 3 h an Licht und in etwa 12 h im Dunkeln. Die Lösung von **4a** behielt die blaue Farbe rund eine Woche an Licht und mehrere Wochen im Dunkeln. Die Rotaxane **4a** und **4b** konnten durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  gereinigt werden, und beide Verbindungen sind in kristalliner Form unbegrenzt stabil.<sup>[26]</sup>

Was die thermische Stabilität anbelangt, zeigen [5]Cumulene üblicherweise einen Schmelzpunkt von über 225 °C,<sup>[14]</sup> während das [7]Cumulen [7]*t*BuPh einen Zersetzungspunkt von 160–162 °C aufweist (gemessen in einem Schmelzpunktröhrchen).<sup>[10]</sup> Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) an [7]*t*BuPh ergab eine exotherme Zersetzung ab 187 °C (Peak bei 215 °C). Die DSC des Rotaxans **4a** lieferte keinen Schmelzpunkt, dafür eine exotherme Zersetzung ab 170 °C (Maxima bei 177 °C und 192 °C).<sup>[27]</sup> Folglich ist die thermische Stabilität von [7]*t*BuPh und **4a** trotz des längeren konjugierten Gerüsts von **4a** ähnlich.

Die UV/Vis-Spektren von [9]*t*BuPh und **4a** sind sehr ähnlich (Abbildung 3), und die energieärmsten Absorptionen sind im Wesentlichen identisch:  $\lambda_{\text{max}} = 664$  bzw. 665 nm.<sup>[28]</sup> Laut DFT-Rechnungen an [9]*t*BuPh werden die  $\lambda_{\text{max}}$ -Absorptionen überwiegend vom HOMO-LUMO-Übergang hervor-

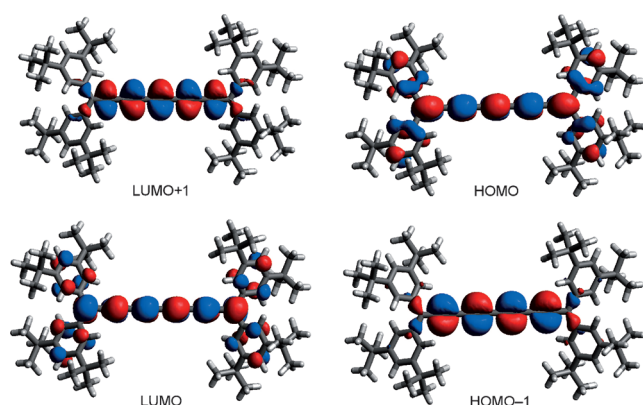
gerufen. Das für  $\lambda_{\text{max}}$  beobachtete verbreiterte Absorptionsmuster und die Schwingungsstruktur können durch Analyse der Grenzorbitale (FMOs) erklärt werden, durch die die Beteiligung der Arylringe an der Zusammensetzung von HOMO und LUMO (gebildet durch das Out-of-plane- $\pi$ -System) offensichtlich wird (Abbildung 4). Extinktionskoeffizienten von [9]Cumulen konnten bisher wegen deren Instabilität nicht ermittelt werden. Das Spektrum in Abbildung 3 zeigt jedoch hohe Absorptionswerte für **4a** vor allem in der UV-Region. Beobachtet wurden drei intensive Signale bei 319, 341 und 368 nm ( $\epsilon_{368} = 159\,000$ ). Interessanterweise sind sowohl die Intensität als auch das Schwingungsmuster ( $\tilde{\nu}_1 = 2022$ ,  $\tilde{\nu}_2 = 2152 \text{ cm}^{-1}$ ) der UV-Signale von **4a** analog zu denen von Tetraenen.<sup>[29]</sup> Diese Ähnlichkeit kann mithilfe von DFT-Rechnungen an [9]*t*BuPh erklärt werden, die zeigten, dass diese UV-Absorptionen hauptsächlich vom In-plane- $\pi$ -System hervorgerufen werden, das aus den acht sp-Kohlenstoffatomen der Cumulenkette gebildet wird. Diese Absorptionsbanden werden überwiegend vom Übergang zwischen HOMO–1 und LUMO+1 (Abbildung 4) und den entsprechenden Schwingungsniveaus hervorgerufen.

Cyclovoltammetrie (CV) ermöglichte eine detaillierte Analyse des elektronischen Aufbaus des Cumulengerüsts, und die Serie stabiler Cumulene [n]*t*BuPh, einschließlich dem [9]Cumulen **4a**, lieferte überraschende Ergebnisse (Tabelle 1 und Abbildung S19). Die Redoxprozesse aller Cumulene sind reversibel oder quasireversibel, mit Ausnahme der Oxidation



**Abbildung 3.** UV/Vis-Spektren des nackten [9]Cumulens [9]*t*BuPh (qualitativ) und des [9]Cumulen-Rotaxans **4a** (quantitativ), gemessen in  $\text{Et}_2\text{O}$ .

von **4a**, die zweifelsfrei durch die Anwesenheit der Phenanthrolineinheit irreversibel wird.<sup>[30]</sup> Diese Reversibilität ist beachtlich,<sup>[31]</sup> wenn man bedenkt dass CV von Polyinen fast ausschließlich irreversible Prozesse zeigt.<sup>[32]</sup> Bemerkenswerterweise hängt das erste Oxidationspotential nur wenig von der Länge des Cumulens ab, während das erste Reduktionspotential von –2.18 V für [3]*t*BuPh auf –1.20 V für **4a** ab-



**Abbildung 4.** Die FMOs von [9]tBuPh basierend auf DFT-Rechnungen. HOMO und LUMO werden vom Out-of-plane- $\pi$ -System mit Beiträgen der terminalen Arylringe gebildet. HOMO-1 und LUMO+1 werden vom In-plane- $\pi$ -System gebildet und erstrecken sich nicht über das  $\pi$ -System der terminalen Arylringe.

**Tabelle 1:** Eigenschaften ausgewählter [n]Cumulene.

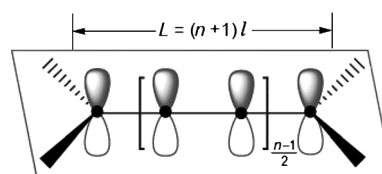
Verbindung	$E_{\text{red1}}^{[a]}$ [V]	$E_{\text{red2}}^{[a]}$ [V]	$E_{\text{ox1}}^{[a]}$ [V]	$E_{\text{ox2}}^{[a]}$ [V]	$\epsilon_{\text{HOMO}}^{[b]}$ [eV]	$\epsilon_{\text{LUMO}}^{[b]}$ [eV]	$\Delta\epsilon^{[b]}$ [eV]	$E_{\text{g,el}}^{[c]}$ [eV]	$E_{\text{g,opt}}^{[d]}$ [eV]	$E_{\text{g}}^{[e]}$ [eV]
[3]tBuPh	-2.18		0.49	0.95	-4.99	-2.07	2.92	2.67	2.64 (CHCl <sub>3</sub> )	2.68
[5]tBuPh	-1.72	-2.19	0.43	0.80	-4.89	-2.48	2.41	2.15	2.25 (CHCl <sub>3</sub> )	2.16
[7]tBuPh	-1.37	-1.72	0.42	0.68	-4.87	-2.76	2.11	1.79	1.97 (CHCl <sub>3</sub> )	1.86
<b>4a</b>	-1.20	-1.56	0.42 <sup>[f]</sup>		-4.86	-2.97	1.89	1.62	1.74 (Et <sub>2</sub> O)	1.63

[a] Cyclovoltammetrie in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen mit Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) als internem Standard (Details in den Hintergrundinformationen). [b] Orbitalenergien berechnet auf B3LYP-Niveau (Details in den Hintergrundinformationen); [9]tBuPh wurde als Modell für **4a** gewählt. [c] Elektrochemische Bandlücke berechnet mit  $E_{\text{g,el}} = E_{\text{ox1}} - E_{\text{red1}}$ . [d] Abgeschätzte optische Bandlücke aus UV/Vis-Spektren in Lösung, basierend auf dem Schnittpunkt einer Tangente am unteren Rand der Absorption längster Wellenlänge mit der x-Achse. [e] Bandlücke berechnet als Differenz des Zweifachen der elektronischen Gesamtenergie des neutralen Moleküls minus der entsprechenden Energien von Kation und Anion. [f] Irreversibel, abgeschätzt basierend auf dem Peakpotential.

nimmt. Das legt nahe, dass nur die LUMO-Energie von der Länge des Moleküls abhängt. In der Tat bestätigen DFT-Rechnungen, dass die Energie des HOMO weniger von der Länge der Kette abhängt als die Energie des LUMO (Tabelle 1). Dies lässt sich erklären, wenn man die  $\pi$ -Elektronen des Cumulens als „Teilchen im Kasten“ betrachtet.<sup>[33,34]</sup> Die Energieniveaus  $\epsilon$  eines Elektrons in einem eindimensionalen Kasten sind (in atomaren Einheiten) gegeben durch Gleichung (1), wobei  $m$  die Quantenzahl der Zustände (Orbitale)

$$\epsilon = m^2 / (8L^2) \quad (1)$$

und  $L$  die Länge des Kastens ist. Für ein [n]Cumulen gilt, dass das Out-of-plane- $\pi$ -System einen Kasten der Länge  $L = (n+1)l$  bildet (Abbildung 5), wobei  $l$  die durchschnittliche C-C-Bindungslänge der Cumulenkette ist. Bei [n]Cumulenen besetzen  $n+1$  Elektronen das Out-of-plane- $\pi$ -System, und das HOMO entspricht daher  $m = (n+1)/2$ . Durch Einsetzen von



**Abbildung 5.** Schematische Darstellung eines [n]Cumulens. Das Out-of-plane- $\pi$ -System enthält  $n+1$   $\pi$ -Elektronen, und seine Länge  $L$  kann als  $L = n \cdot l + l = (n+1)l$  genähert werden, weil sich das  $\pi$ -System etwas über die terminalen C-Atome erstreckt ( $n=3, 5, 7, 9, \dots$ ).

$L = (n+1)l$  und  $m = (n+1)/2$  in Gleichung (1) für die Energieniveaus ergibt sich für die Energie des HOMO Gleichung (2).

$$\epsilon_{\text{HOMO}} = 1 / (32l^2) \quad (2)$$

Folglich ist die Energie des HOMO unabhängig von der Zahl der Doppelbindungen  $n$ . Für das LUMO gilt  $m = [(n+1)/2] + 1$ , und die Energie  $\epsilon_{\text{LUMO}}$  in Gleichung (3) nimmt demnach mit zunehmender Länge  $n$  ab.

$$\epsilon_{\text{LUMO}} = 1 / (32l^2) (1 + [4 / (n+1)] + 4 / (n+1)^2) \quad (3)$$

Die mit DFT-Methoden berechneten HOMO-LUMO-Lücken ( $\Delta\epsilon$  in Tabelle 1) zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den elektrochemisch bestimmten Bandlücken der [n]Cumulene ( $E_{\text{g,el}}$ ), sind allerdings durchgehend um rund 0.3 eV größer. Genauere Werte ( $E_{\text{g}}$ ) konnten als Differenz des Zweifachen der elektronischen Gesamtenergie des neutralen Moleküls minus der entsprechenden Energien von Kation und Anion berechnet werden.

Wir haben hier die Stabilisierung des üblicherweise reaktiven Gerüsts von [9]Cumulenen beschrieben, indem wir mit zwei verschiedenen Makrocyclen die Cumulen-Rotaxane **4a** und **4b** synthetisiert haben. CV-Untersuchungen

der Cumulene [n]tBuPh ( $n=3, 5, 7$ ) und des [9]Cumulen-Rotaxans **4a** ergaben, dass die LUMO-Energie mit zunehmender Cumulenlänge  $n$  drastisch abnimmt, während die HOMO-Energie ungefähr konstant bleibt. Die experimentellen Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen von DFT-Rechnungen überein.

**Stichwörter:** Carbin · Cumulene · Dispersionskräfte · Elektrochemie · Rotaxane

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6645–6649  
*Angew. Chem.* **2015**, 127, 6746–6750

- [1] X. Wang, C. D. Liman, N. D. Treat, M. L. Chabynyc, D. G. Cahill, *Phys. Rev. B* **2013**, 88, 075310; V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 6156–6214; H. Omachi, Y. Segawa, K. Itami, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2480–2483.
- [2] F. Bohlmann, *Angew. Chem.* **1953**, 65, 385–389.



- [3] R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 4601–4616.
- [4] Q. Zheng, J. C. Bohling, T. B. Peters, A. C. Frisch, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 6486–6505.
- [5] W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 967–971.
- [6] R. Kuhn, K. Wallenfels, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, 71, 783–790.
- [7] Nach unserer Kenntnis taufte Kuhn diese Klasse von Verbindungen „Cumulene“ (Lit. [6]), während die erste Cumulensynthese, wenngleich zufällig, früher beschrieben wurde: K. Brand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, 54, 1987–2006.
- [8] H. Fischer in *The Chemistry of Alkenes* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1964**, S. 1025–1159.
- [9] B. Bildstein, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206–207, 369–394.
- [10] J. A. Januszewski, D. Wendinger, C. D. Methfessel, F. Hampel, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1817–1821; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1862–1867.
- [11] Für eine kürzlich erschienene Zusammenfassung über die Synthese von Cumulenen siehe: J. A. Januszewski, R. R. Tykwinski, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3184–3203.
- [12] R. Kuhn, H. Krauch, *Chem. Ber.* **1951**, 84, 566–570.
- [13] F. Bohlmann, K. Kieslich, *Abh. Braunsch. Wiss. Ges.* **1957**, 9, 147–166.
- [14] Y. Kuwatani, G. Yamamoto, M. Oda, M. Iyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 2188–2208.
- [15] W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, *C. R. Chim.* **2009**, 12, 341–358.
- [16] J. Stahl, W. Mohr, L. de Quadras, T. B. Peters, J. C. Bohling, J. M. Martín-Alvarez, G. R. Owen, F. Hampel, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8282–8295.
- [17] a) S. Schrettl, E. Contal, T. N. Hoheisel, M. Fritzsche, S. Balog, R. Szilluweit, H. Frauenrath, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 564–574; b) L. D. Movsisyan, D. V. Kondratuk, M. Franz, A. L. Thompson, R. R. Tykwinski, H. L. Anderson, *Org. Lett.* **2012**, 14, 3424–3426; c) N. Weisbach, Z. Baranová, S. Gauthier, J. H. Reibenspies, J. A. Gladysz, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7562–7564; d) S. Saito, E. Takahashi, K. Nakazono, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5133–5136.
- [18] J. Berná, J. D. Crowley, S. M. Goldup, K. D. Hanni, A.-L. Lee, D. A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5709–5713; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5811–5815.
- [19] E. A. Neal, S. M. Goldup, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5128–5142; C. B. Caputo, K. Zhu, V. N. Vukotic, S. J. Loeb, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 960–963; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 994–997; M. J. Frampton, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1028–1064; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1046–1083; E. Arunkumar, N. Fu, B. D. Smith, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4684–4690.
- [20] A. M. Blanco-Rodríguez, M. Towrie, J.-P. Collin, S. Zális, A. Vlček, Jr., *Dalton Trans.* **2009**, 3941–3949.
- [21] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2632–2657; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2740–2767.
- [22] Die Synthese eines Tetrain-Rotaxans mit Mesityl-Endgruppen wurde angestrebt, um das [9]Mes-Rotaxan herzustellen. Leider war dies bislang nicht möglich, was vermutlich am sterischen Anspruch der Mesityl-Arylringe liegt.
- [23] Zur Krümmung von Polyinen siehe: S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2006**, 106, PR1–PR33.
- [24] R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7384–7391.
- [25] M. Nishio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 13873–13900.
- [26] „Verbesserte“ kinetische Stabilität von Polyinen im kristallinen Zustand ist bekannt: K. West, L. N. Hayward, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5093–5098; S. Eisler, N. Chahal, R. McDonald, R. R. Tykwinski, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2542–2550.
- [27] Die DSC-Spektren von [7]tBuPh und **4a** sind in den Abbildung S16 bzw. S17 in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [28] Der  $\lambda_{\text{max}}$ -Wert von **4b** ist leicht rotverschoben (670 nm; siehe Abbildung S18).
- [29] R. R. Tykwinski, W. Chalifoux, S. Eisler, A. Lucotti, M. Tomasini, D. Fazzi, M. Del Zoppo, G. Zerbi, *Pure Appl. Chem.* **2010**, 82, 891–904.
- [30] J.-B. Raoof, R. Ojani, D. Nematollahi, A. Kiani, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2009**, 4, 810–819. Siehe auch Lit. [19c].
- [31] Die höhere Stabilität eines Cyaninfarbstoffs nach Rotaxanbildung ist bekannt: C. M. S. Yau, S. I. Pascu, S. A. Odom, J. E. Warren, E. J. F. Klotz, M. J. Frampton, C. C. Williams, V. Coropceanu, M. K. Kuimova, D. Phillips, S. Barlow, J.-L. Brédas, S. R. Marder, V. Millar, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **2008**, 2897–2899.
- [32] W. A. Chalifoux, M. J. Ferguson, R. McDonald, F. Melin, L. Echegoyen, R. R. Tykwinski, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 69–76.
- [33] Zu Cumulenen als „Teilchen im Kasten“ siehe unter anderem: S. Hino, Y. Okada, K. Iwasaki, M. Kijima, H. Shirakawa, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 372, 59–65.
- [34] Bezüglich der Anwendung einer erweiterten Hückel-Theorie auf Cumulene siehe: R. Hoffmann, *Tetrahedron* **1966**, 22, 521–538.

Eingegangen am 27. Februar 2015  
Online veröffentlicht am 27. April 2015