

Die Endprodukte der Reduktion sind in allen Fällen die diamagnetischen Tetraanionen (Kaliumsalze), in deren ^1H -NMR-spektroskopische Beschreibung (siehe Tabelle 1) diejenige des „monomeren“ Dianions 3d^{2-} (2K^+) einzu- beziehen ist:

- die Umwandlung des [14]Annulens 3d in ein 16π -Dianion erzeugt eine stark paratrophe Verbindung, erkennbar an der Hochfeldresonanz der Ring- und der extremen Tieffeldresonanz der Brückenprotonen^[13];
- die Beobachtung entsprechender Signallagen z. B. für 1b^{4-} führt zu dem Schluß, daß das Tetraanion aus zwei paratropen 16π -Einheiten aufgebaut ist. Die Tieffeldverschiebung des Signals der Methylenprotonen H- α beim Übergang zum Tetraanion beträgt $\Delta\delta = 22.4$;
- das Tetraanion 1b^{4-} liegt laut ^1H -NMR-Spektrum in zwei Strukturen $1\text{b}^{4-}\text{A}$ und $1\text{b}^{4-}\text{B}$ vor (6:5), die sich auch bei Raumtemperatur nicht ineinander umwandeln. Die ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen [Signalverschiebung der Methylprotonen $\Delta\delta = 17.8$ ($1\text{b}^{4-}\text{A}$), 16.2 ($1\text{b}^{4-}\text{B}$), 16.5 (3d^{2-}); Signalschwerpunkt der Ringprotonen im Ion: $\delta = 0.51$ ($1\text{b}^{4-}\text{A}$), 0.16 ($1\text{b}^{4-}\text{B}$), -0.08 (3d^{2-})] von $1\text{b}^{4-}\text{B}$ sind denjenigen von 3d^{2-} deutlich ähnlicher als die von $1\text{b}^{4-}\text{A}$. Während sowohl die Brücken- als auch die Ringprotonen in $1\text{b}^{4-}\text{A}$ zusätzlich dem entschirmenden Einfluß des „zweiten“ Annulensystems ausgesetzt sind, scheinen in $1\text{b}^{4-}\text{B}$ zwei „unabhängige“ Perimeter zu existieren. Die Annahme liegt deshalb nahe, daß sich die beiden Ionenpaarstrukturen des Tetraanions in der Konformation des 1,4-disubstituierten Butansystems unterscheiden.

Da sich die Alkylierung der ionischen Zwischenstufen 2^{2-} und 4 auch zum Aufbau von oligomeren π -Systemen mit mehr als zwei Schichten eignet, sollten Redoxstudien an elektroaktiven „Polyschichten“ möglich werden.

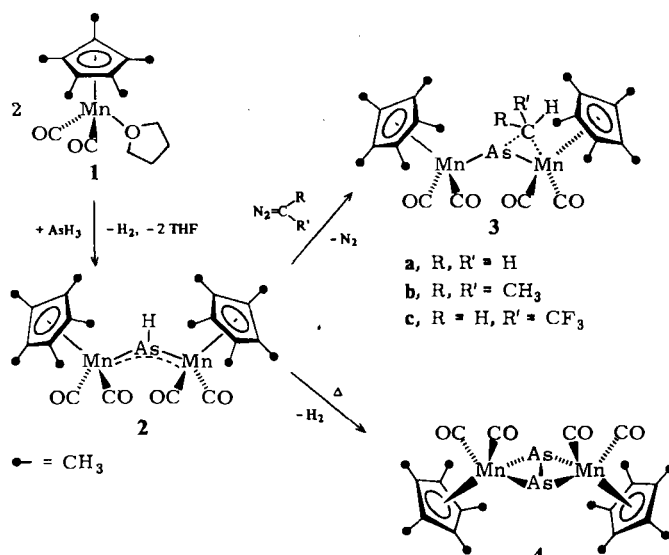
Eingegangen am 4. Juni,
in veränderter Fassung am 15. August 1984 [Z 862/863]

Arsandiyl(Arsiniden)- und Diarsen-Komplexe durch metallinduzierten Abbau von Arsan**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Basile Koumbouris,
Thomas Zahn und Manfred L. Ziegler

Frau Professor Margot Becke
zum 70. Geburtstag gewidmet

Komplexe mit Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und ligandenfreien („nackten“) Hauptgruppenelementen sind sehr reaktiv^[1]. Sie addieren glatt kleine, ungesättigte Moleküle wie z. B. das Methylen-Fragment^[2]. Für die planmäßige Einführung von nackten Hauptgruppenelementen in Organometall-Komplexe erscheinen nicht nur die Elemente selbst erfolgversprechend, sondern auch die binären Hydride. Nachdem kürzlich GeH_4 ^[2] und TeH_2 ^[3] zur Synthese ungewöhnlicher Germanium- bzw. Tellur-Komplexe herangezogen wurden, gelang uns jetzt erstmals der Aufbau von Arсандiyl(Arsiniden)- und Diarsen-Komplexen unter Verwendung von Arsan.



Obwohl die Komplexchemie von Arsan bereits grundsätzlich geklärt zu sein schien^[4], haben wir diese reaktive Verbindung mit dem substitutionslabilen Solvens-Komplex 1 bei Raumtemperatur zum neuen, tiefblauen, in Lösung extrem luftempfindlichen Zweikern-Komplex 2 (ca. 80%)^[5] umgesetzt. 2 enthält nach NMR-Spektren und einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) erstmals den Grundkörper der seit den Arbeiten von Huttner et al. bekannten Arсандiyl-Liganden $\text{As}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Phenyl}, \text{Halogen}$)^[6] in symmetrischer Brückenposition. Wie in diesen Komplexen ist auch in 2 die Arсандiyl-Brücke über zwei sehr kurze Bindungen ($3\text{z}4\text{e}$ -System) an die beiden Mn -Atome gebunden ($\text{Mn}-\text{As}$ 224.7(1) pm; $\text{Mn}-\text{As}-\text{Mn}'$ 139.3(1)°). In Lösung bildet 2 ein Rotamerengemisch (IR), dessen Komponenten sich auf der NMR-Zeitskala rasch ineinander umwandeln.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, B. Koumbouris
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
T. Zahn, Prof. Dr. M. L. Ziegler
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Herbert-Quandt-Stiftung, der VARTA Batterie AG, der Hoechst AG und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt. - 10. Mitteilung: W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

- [1] Literaturübersicht: *Top. Curr. Chem.* 113, 115 (1983).
[2] W. Huber, K. Müllen, H. Unterberg, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 288.
[3] K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2307.
[4] W. Huber, J. Lex, T. Meul, K. Müllen, *Angew. Chem.* 93 (1981) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 391; W. Huber, W. Irmen, J. Lex, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3889.
[5] Für präparative Zwecke kann 4 auch direkt aus 2^{2-} durch Umsetzung mit Methylbromid im Molverhältnis 1:1 hergestellt werden, da das Dianion wesentlich schneller mit dem Elektrophil reagiert als das Monoanion.
[6] Die Lage einer Annuleneinheit im abschirmenden Bereich der anderen wird durch die Hochfeldresonanz der Ringprotonen H-28, 30 bei $\delta = 4.26$ belegt.
[7] 1a : λ_{max} (CH_2Cl_2) = 334 ($\epsilon = 189\,300$), 347 (sh) (102\,300), 398 (7010), 423 (9000), 447 (9800), 508 (152), 550 (280), 575 (287), 603 (636); 1c : λ_{max} (CH_2Cl_2) = 315 (sh) ($\epsilon = 55\,600$), 336 (241\,600), 348 (166\,700), 380 (7370), 397 (7250), 422 (10\,400), 446 (12\,100), 508 (145), 550 (290), 577 (553), 605 (732); 3a : λ_{max} (C_6H_{12}) = 335 ($\epsilon = 136\,300$), 346 (101\,900), 377 (3500), 397 (4020), 420 (5430), 440 (6200), 445 (6870), 507 (69), 550 (127), 575 (163), 603 (277).
[8] $a = 8.313(3)$, $b = 13.100(4)$, $c = 25.134(4)$ Å; $Pbca$, $Z = 4$. 1615 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.154$. Die Struktur konnte nicht weiter verfeinert werden, da die Kristalle von 1b zur Zwillingsbildung neigen. Trotzdem gelang es, alle Wasserstoffatomlagen aus Differenz-Fourier-Synthesen zu lokalisieren.
[9] W. Huber, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 625.
[10] Die Simulation des Primär-ESR-Spektrums von 1a^{0+} mit den durch ENDOR-Spektroskopie ermittelten Kopplungskonstanten zeigt, daß bereits ein Anteil (ca. 10%) der spinlokalisierten Form vorliegt.
[11] F. Gerson, J. Lopez, V. Boekelheide, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 1298; F. Gerson, W. Huber, W. B. Martin, Jr., P. Caluwe, T. Pepper, M. Szwarc, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 416.
[12] P. Michon, A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 696.
[13] K. Müllen, *Chem. Rev.*, im Druck.

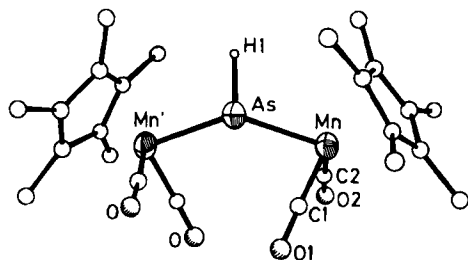


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall. Raumgruppe $Fdd2-C_{2h}^{12}$, $Z=8$, $a=804.8(2)$, $b=1559.7(3)$, $c=4167.0(8)$ pm; $R_{iso}=0.092$, $R_{aniso}=0.039$, $R_w=0.034$. – Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Mn-As 224.7(1), Mn-C1 173.7(8), Mn-C2 172.6(9), C1-O1 116.1(10), C2-O2 116.9(11); Mn-As-Mn' 139.3(1), As-Mn-C1 89.1(2), Mn-C1-O1 177.3(7), Mn-C2-O2 176.9(6).

Die AsH-Brücke in 2 ist funktionalisierbar: So ergeben Diazoalkane bei -80°C durch Carben-Insertion in Sekundenfrist und nahezu quantitativ die unsymmetrischen Derivate 3, in denen wahrscheinlich eine der beiden As-Mn-Bindungen alkylverbrückt ist^[5,7]. Übersichtlich (Ausbeute $>85\%$) verläuft auch die thermolytische Spaltung der As-H-Bindung, wenn der reine Arsiniden-Komplex 2 im Hochvakuum auf $120\text{--}140^\circ\text{C}$ erhitzt wird. Der dabei überraschend gebildete, thermisch bis über 250°C beständige neue Mn_2As_2 -Komplex 4 hat nach einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse nicht die erwartete Tetraeder-, sondern eine „Schmetterlings“-Gerüststruktur (Abb. 2)^[5]. Die beiden As_2Mn -Dreiecke bilden einen Winkel von 121.8° . Während der Mn-Mn-Abstand (402 pm) für eine bindende Wechselwirkung zu groß ist^[8], enthält die mit $222.5(2)$ pm extrem kurze As-As-Bindung erhebliche Mehrfachbindungsanteile (As-As-Einfachbindungen 243–246, -Doppelbindungen ca. 222 pm^[9]). Die Mn-As-Bindungen (251–257 pm) sind viel länger als im μ -Arsandiyl-Komplex 2 und daher als Einfachbindungen zu interpretieren. Tetraederartig strukturierte M_2As_2 -Komplexe ($\text{M}=\text{Mo}$, W) wurden kürzlich in geringen Ausbeuten synthetisiert^[10]; die As-As-Bindungen sind dort zwar deutlich länger als in 4 (231–232 pm^[10]), formal aber immer noch Doppelbindungen.

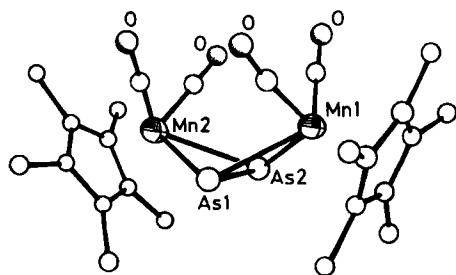
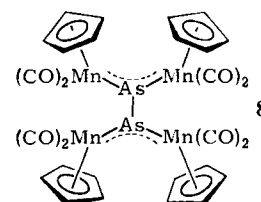
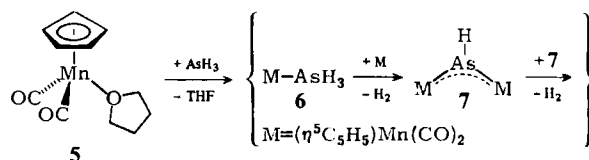


Abb. 2. Struktur von 4 im Kristall. Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=4$, $a=818.9(2)$, $b=1495.1(3)$, $c=2132.1(4)$ pm, $\beta=98.6^\circ$; $R_{aniso}=0.046$, $R_w=0.037$. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: As-As 222.5(1), Mn-As 254.5 (Mittelwert), Mn-CO 178.2 (Mittelwert), C-O 115.9 (Mittelwert); Mn1-As1-Mn2 103.2(1), Mn1-As2-Mn2 104.5(1).

Der mit der Reaktionsfolge $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$ erstmals beobachtete, unter H_2 -Eliminierung (GC) verlaufende, stufenweise Abbau von Arsan über AsH - zu As_2 -Komplexen veranlaßt die Überprüfung der bekannten Umsetzung des Solvens-Komplexes 5 mit Arsan, bei der in 1.5% Ausbeute der extrem thermolabile Komplex 6 isoliert worden war^[4a]. 6 konnte von uns im Produktgemisch zwar nachgewiesen werden (IR, MS), scheint aber nur eine Zwischenstufe zu sein: In $>80\%$ Ausbeute entsteht als Hauptprodukt der vierkernige μ -Diarsen-Komplex 8^[5,11], der formal durch Verknüpfung zweier Arsandiyli-Komplexe 7 unter H_2 -Eli-

minierung zustande kommt; diese Reaktion zeigt abermals die Labilität von As-H-Bindungen. Aufgrund der sperrigeren Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ist eine derartige Kupplungsreaktion bei 2 nicht möglich.



Nach den hier beschriebenen Reaktionen scheint die Instabilität von AsH_3 -Komplexen^[4] kinetischer Natur zu sein und auf spontaner H_2 -Eliminierung zu beruhen, welche die Metall-Arsen-Bindungen zunächst intakt läßt. Die in 2 vorliegende reaktive AsH-Brücke ermöglicht sowohl Carben-Insertionen als auch intermolekulare As-As-Verknüpfungen. Das leicht zugängliche Arsan ist damit eine geeignete Vorstufe für Organometall-Komplexe, die AsH- oder substituentenfreie As_x -Gerüstbausteine enthalten.

Eingegangen am 14. Juni 1984 [Z 884]

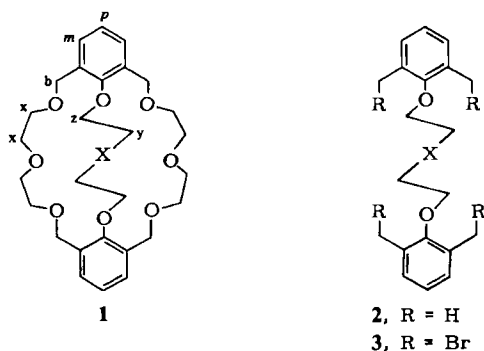
- [1] Kurze Zusammenfassung: W. A. Herrmann in B. L. Shapiro: *Organometallic Compounds – Synthesis, Structure, and Theory*, Bd. 1, Texas A & M University Press, College Station, TX, USA 1983, S. 383.
- [2] W. A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, C. Hecht, E. Voss, R. Serrano, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 979; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1543.
- [3] a) M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 10; b) W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 686.
- [4] AsH_3 -Komplexe: a) E. O. Fischer, W. Bathelt, M. Herberhold, J. Müller, *Angew. Chem.* 80 (1968) 625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 634; b) E. O. Fischer, W. Bathelt, J. Müller, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1815.
- [5] Von den neuen Komplexen 2, 3a–c, 4 und 8 liegen korrekte Elementaranalysen und osmotrische Molmassebestimmungen vor; sie wurden unter kombinierter Anwendung von Schlenk-, Vakuum- sowie Glove-Box-Techniken synthetisiert, gereinigt und gehandhabt. – a) (μ -Arsandiyl)bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan] 2: Schwarze Kristalle, $\text{Fp}=173^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.77 (s, 30 H), $\delta(\text{AsH})$ 15.08 (s, 1 H). IR (KBr, $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]): 1960 s, 1915 s, 1896 s; (*n*-Hexan): 1983 s, 1960 w, 1930 vs, 1908 s, 1884 w. FD-MS: m/z 568 (M^+ ; >10 mA Fadenheizung auch m/z 642, M^+ von 4). EI-Massenspektren (Varian MAT CH7), $T_0 \leq 120^\circ\text{C}$: m/z 568 (M^+ von 2) und Fragmentierung: bei höheren T_0 : m/z 642 (M^+ von 4) und Fragmentierung. – b) (μ , η^2 -Diarsen)bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan] 4: Rotbraune Kristalle, $\text{Fp}=238^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 25°C): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.54 (s). IR (KBr, $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]): 1963 vs, 1920 sh, 1910 s, 1880 sh; (THF) 1972 vs, 1918 s. EI-MS (70 eV): m/z 642 (M^+). – c) Bis[(μ -arsen)bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan]] (As–As) 8: Violette Kristalle, $\text{Fp}=218^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.85 (s). IR (THF, $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]): 1980 vs, 1935 s; (KBr) 1970 s, 1930 vs, 1910 s. FD-MS: m/z 854 (M^+), daneben m/z 427 ($[\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{As}]^+$).
- [6] Ausgewählte Beispiele: a) G. Huttner, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87 (1975) 454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 433; b) J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank, G. Huttner, *ibid.* 90 (1978) 912 bzw. 17 (1978) 844; c) J. von Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili, G. Huttner, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1392; d) G. Huttner, B. Sigwarth, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *ibid.* 115 (1982) 2035 (trigonal-planar koordinierter As-Ligand).
- [7] Beispiel (μ , η^2 -Isopropylarsandiyl)bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan] 3b: Orange luftbeständige Blättchen, Zers. 130°C . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 1.85, 1.77 [2s, je 15 H], $\delta(\text{CMe}_2)$ 1.54 (br.), CH nicht beobachtet. IR (Et_2O , $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]): 1950 s, 1905 vs, 1895 sh, 1850 s; (KBr) 1957 s, 1915 vs, 1895 m, 1855 s. FD-MS: m/z

- [8] Mn-Mn-Bindungen sind stets kürzer als 320 pm; vgl. I. Bernal, M. Creswick, W. A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B34* (1979) 1354.
- [9] a) A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 978; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1493, zit. Lit.; b) B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 226 (1982) C5.
- [10] P. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1547.
- [11] **8** ist ausgehend vom μ -Chlorarsandiyl-Komplex durch reduktive AsAs-Verknüpfung mit Zinkstaub zugänglich; eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse stimmt mit unserem Strukturvorschlag überein: B. Sigwarth, Dissertation, Universität Konstanz 1983.

Makrobicyclische Polyether als V-förmige Wirtmoleküle für *cis*-Diammin-Übergangsmetall-Komplexe**

Von David R. Alston, Alexandra M. Z. Slawin,
J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Dibenzokronenether des allgemeinen Typs DB3nCn ($n=8-10$) bilden 1:1-Addukte^[1] mit Diammin-Übergangsmetall-Komplexen wie $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]_2$ und $[\text{RhL}(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$, L = 1,5-Cyclooctadien (cod) oder Norbornadien. In diesen Addukten haben die beiden NH_3 -Liganden laut Röntgen-Strukturanalyse ausnahmslos nur mit einer der beiden Polyetherketten Kontakt. Diese Anordnung schöpft das Potential der Kronenether zur Bildung von Wasserstoffbrücken nicht aus. Wir haben deshalb Wirtmoleküle **1** mit einer dritten Polyetherkette zwischen den beiden Benzolringen entworfen. So enthält **1a** ein bicyclisches System mit zwei 20gliedrigen Kronenetherringen, die so angeordnet sind, daß sie die Bildung von Wasserstoffbrücken zu beiden NH_3 -Liganden ermöglichen.



a, X = O; **b**, X = OCH₂CH₂O; **c**, X = O-*o*-C₆H₄O;
d, X = OCMe₂CMe₂O

Wir haben die Wirtmoleküle **1a–1d**^[2] aus 2,6-Dimethylphenol synthetisiert^[3]. Die ¹H-NMR-Daten (siehe Tabelle 1) zeigen, daß **1a–1d** stabile 1:1-Addukte mit [Rh(cod)(NH₃)₂][PF₆]₂ in CD₂Cl₂ bilden. Hochfeldverschiebungen der Gastprotonen sind von Tieffeldverschiebungen der Protonen der aromatischen Ringe in den Wirtmolekülen begleitet. Sowohl **1a** als auch **1b** sind innerhalb der

[*] Dr. J. F. Stoddart, D. R. Alston
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (England)
Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

*** Diese Arbeit wurde vom Johnson Matthey Research Centre und vom Science and Engineering Research Council in the United Kingdom unterstützt.

Tabelle 1. Ausgewählte ^1H -NMR-Daten $[\alpha]$ für die 1:1-Addukte von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$ und **1a–1d** in CD_2Cl_2 (δ -Werte, Standard TMS intern). $18\text{C6}=[18]\text{Krone-6}$.

| Resonanz | 18C6 | 1a | 1b | 1c | 1d |
|--------------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| NH ₃ [b] | 2.39 | 2.00 (−0.39) | 2.22 (−0.17) | 2.22 (−0.17) | 2.20 (−0.19) |
| (cod)-H ^c [b] | 2.39 | 2.00 (−0.39) | 1.32 (−1.07) | 1.52 (−0.87) | 1.48 (−0.91) |
| (cod)-H ^a [b] | 1.85 | 1.59 (−0.26) | 1.13 (−0.72) | 1.27 (−0.58) | 1.24 (−0.61) |
| (cod)-H ^o [b] | 4.07 | 3.54 (−0.53) | 3.60 (−0.47) | — [d] — [d] | — [d] — [d] |
| <i>p</i> -Aryl-H [c] | — | 7.18 (+0.17) | 7.27 (+0.27) | 7.20 (+0.15) | 7.28 (+0.26) |
| <i>m</i> -Aryl-H [c] | — | 7.39 (+0.14) | 7.50 (+0.25) | 7.51 (+0.23) | 7.50 (+0.22) |

[a] Die Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem 220 MHz-Spektrometer (Perkin-Elmer R34) registriert. [b] Die Werte in Klammern zeigen an, wie stark das jeweilige Signal H^a = äquatoriales Methylenproton, H^b = axiales Methylenproton, H^c = olefinisches Proton) gegenüber dem entsprechenden Signal in $[Rh(cod)(NH_3)_2 \cdot 18C6]PF_6$ verschoben ist. [c] Die Werte in Klammern zeigen an, wie stark die Signale der Protonen der brückenbildenden aromatischen Ringe gegenüber den entsprechenden Signalen in den freien Wirtmolekülen verschoben sind (vgl. [3]). [d] Signal durch Signale von OCH₃-Protonen überdeckt.

H-NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur konformativ beweglich^[4]; diese Beweglichkeit beruht auf dem schnellen Durchschwingen der zentralen Polyetherkette (sieben Atome in **1a** und zehn Atome in **1b**) durch den (24gliedrigen) Makroring. Dieser Inversionsprozeß kann verlangsamt werden, wie das AB-System ($\Delta\nu_{AB}=127$ Hz, $J_{AB}=10$ Hz)^[4] der Benzylprotonen H^b von **1b** unterhalb der Koaleszenztemperatur ($T_c=-50^\circ\text{C}$) und die Verbreiterung^[4] des Signals der Benzylprotonen von **1a** unterhalb -85°C (T_c ca. -105°C) zeigen. Aus der Geschwindigkeitskonstante (k_c) von **1b** bei der Koaleszenztemperatur (287 s^{-1} ^[4]) lassen sich ΔG_c^\ddagger -Werte von ca. 7.8 bzw. 10.4 kcal mol⁻¹ für **1a** bzw. **1b** ableiten. Ist [Rh(cod)(NH₃)₂][PF₆] im Molverhältnis 1:1 zugegen, so sind die Koaleszenztemperaturen für die gleichen Signale in **1a** ($\Delta\nu_{AB}=85$ Hz, $J_{AB}=9.8$ Hz, $T_c=-48^\circ\text{C}$) und **1b** ($\Delta\nu_{AB}=100$ Hz, $J_{AB}=9$ Hz, $T_c=12^\circ\text{C}$) viel höher und entsprechen $k_c=196\text{ s}^{-1}$ ($\Delta G_c^\ddagger=10.7$ kcal mol⁻¹) bzw. $k_c=228\text{ s}^{-1}$ ($\Delta G_c^\ddagger=13.6$ kcal mol⁻¹). Aus den $\Delta\Delta G_c^\ddagger$ -Werten von 2.9 bzw. 3.2 kcal mol⁻¹ für **1a** bzw. **1b** in Abwesenheit und in Gegenwart von [Rh(cod)(NH₃)₂][PF₆] geht hervor, daß die 1:1-Addukte von **1a** und **1b** ähnliche Beständigkeit aufweisen. Dies legt nahe, daß hauptsächlich der Makroring und die phenolischen Sauerstoffatome zur Bindung in den Addukten beitragen, d. h. die Konstitution des Mittelteils der zentralen Polyetherkette ist in dieser Hinsicht recht unbedeutend. Diese Ansicht wird von den NMR-Daten der Addukte mit den konformativ weniger beweglichen^[4] Wirtverbindungen **1c** und **1d** gestützt (Tabelle 1) – die Verschiebungen ähneln denen der Addukte mit **1a** und **1b** – und außerdem durch Röntgen-Strukturanalysen^[5] der Addukte mit **1b** und **1c** (Abb. 1 bzw. 2), aus denen die Fähigkeit dieser großen bicyclischen Wirtmoleküle mit ihrem 24gliedrigen Makroring zur optimalen Wasserstoffbrückenbindung von *cis*-NH₃-Liganden hervorgeht. Mit Ausnahme von N1...O40 im **1c**-Addukt (Abstand 3.43 Å) sind die Abstände der N-Atome zu den beiden mittleren O-Atomen stets größer als 3.6 Å. Die Polyether-Komponente der Makroringe hat von C1 bis C9 und von C15 bis C23 in beiden Wirtmolekülen sehr ähnliche Konformationen (*aag*⁻ *aag*⁺ *aa*); damit ist die Umhüllung beider *cis*-NH₃-Liganden im Gastmolekül gesichert (siehe Abbildungen 1 und 2). Alternierende *gauche*-Helicitäten