

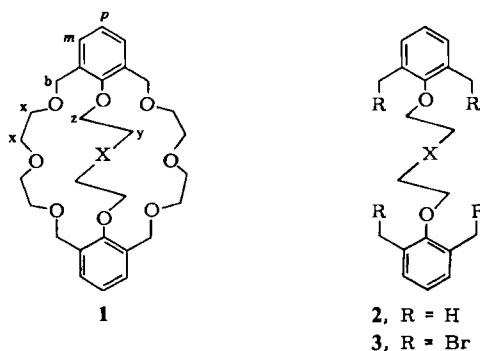
610 ( $M^\circ$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{C}_2\text{Me}_2)$  91.47, 96.23;  $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$  9.99, 10.37;  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$  31.69, 32.75,  $\delta(\text{CMe}_2)$  69.90;  $\delta(\text{CO})$  226.26, 234.11, 235.33, 236.38.

- [8] Mn-Mn-Bindungen sind stets kürzer als 320 pm; vgl. I. Bernal, M. Creswick, W. A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B* 34 (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  $\mu$ -Chlorarsandiyli-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<sup>[1]</sup> 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  $\text{NH}_3$ -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  $\text{NH}_3$ -Liganden ermöglichen.



a, X = O; b, X =  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ; c, X =  $\text{O}-o-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ ;  
 d, X =  $\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O}$

Wir haben die Wirtmoleküle 1a-1d<sup>[2]</sup> aus 2,6-Dimethylphenol synthetisiert<sup>[3]</sup>. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (siehe Tabelle 1) zeigen, daß 1a-1d stabile 1:1-Addukte mit  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bilden. Hochfeldverschiebungen der Gastprotonen sind von Tieffeldverschiebungen der Protonen der aromatischen Ringe in den Wirtmolekülen begleitet. Sowohl 1a als auch 1b sind innerhalb der

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

| Resonanz                 | 18C6 | 1a              | 1b              | 1c              | 1d              |
|--------------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{NH}_3$ [b]        | 2.39 | 2.00<br>(-0.39) | 2.22<br>(-0.17) | 2.22<br>(-0.17) | 2.20<br>(-0.19) |
| (cod)-H <sup>a</sup> [b] | 2.39 | 2.00<br>(-0.39) | 1.32<br>(-1.07) | 1.52<br>(-0.87) | 1.48<br>(-0.91) |
| (cod)-H <sup>a</sup> [b] | 1.85 | 1.59<br>(-0.26) | 1.13<br>(-0.72) | 1.27<br>(-0.58) | 1.24<br>(-0.61) |
| (cod)-H <sup>a</sup> [b] | 4.07 | 3.54<br>(-0.53) | 3.60<br>(-0.47) | — [d]<br>— [d]  | — [d]<br>— [d]  |
| p-Aryl-H [c]             | —    | 7.18<br>(+0.17) | 7.27<br>(+0.27) | 7.20<br>(+0.15) | 7.28<br>(+0.26) |
| m-Aryl-H [c]             | —    | 7.39<br>(+0.14) | 7.50<br>(+0.25) | 7.51<br>(+0.23) | 7.50<br>(+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<sup>a</sup>=äquatoriales Methylenproton, H<sup>a</sup>=axiales Methylenproton, H<sup>a</sup>=olefinisches Proton gegenüber dem entsprechenden Signal in  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot 18\text{C}6][\text{PF}_6]$  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  $\text{OCH}_2$ -Protonen überdeckt.

$^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur konformativ beweglich<sup>[4]</sup>; 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 ( $\Delta\nu_{\text{AB}}=127\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AB}}=10\text{ Hz}$ )<sup>[4]</sup> der Benzylprotonen H<sup>b</sup> von 1b unterhalb der Koaleszenztemperatur ( $T_c=-50^\circ\text{C}$ ) und die Verbreiterung<sup>[4]</sup> des Signals der Benzylprotonen von 1a unterhalb  $-85^\circ\text{C}$  ( $T_c$  ca.  $-105^\circ\text{C}$ ) zeigen. Aus der Geschwindigkeitskonstante ( $k_c$ ) von 1b bei der Koaleszenztemperatur ( $287\text{ s}^{-1}$ )<sup>[4]</sup> lassen sich  $\Delta G_c^\ddagger$ -Werte von ca. 7.8 bzw. 10.4 kcal mol<sup>-1</sup> für 1a bzw. 1b ableiten. Ist  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$  im Molverhältnis 1:1 zugegeben, so sind die Koaleszenztemperaturen für die gleichen Signale in 1a ( $\Delta\nu_{\text{AB}}=85\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AB}}=9.8\text{ Hz}$ ,  $T_c=-48^\circ\text{C}$ ) und 1b ( $\Delta\nu_{\text{AB}}=100\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AB}}=9\text{ Hz}$ ,  $T_c=12^\circ\text{C}$ ) viel höher und entsprechen  $k_c=196\text{ s}^{-1}$  ( $\Delta G_c^\ddagger=10.7\text{ kcal mol}^{-1}$ ) bzw.  $k_c=228\text{ s}^{-1}$  ( $\Delta G_c^\ddagger=13.6\text{ kcal mol}^{-1}$ ). Aus den  $\Delta\Delta G_c^\ddagger$ -Werten von 2.9 bzw. 3.2 kcal mol<sup>-1</sup> für 1a bzw. 1b in Abwesenheit und in Gegenwart von  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$  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<sup>[4]</sup> Wirtverbindungen 1c und 1d gestützt (Tabelle 1) – die Verschiebungen ähneln denen der Addukte mit 1a und 1b – und außerdem durch Röntgen-Strukturanalysen<sup>[5]</sup> 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-NH<sub>3</sub>-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-NH<sub>3</sub>-Liganden im Gastmolekül gesichert (siehe Abbildungen 1 und 2). Alternierende gauche-Helicitäten –

[\*] 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.

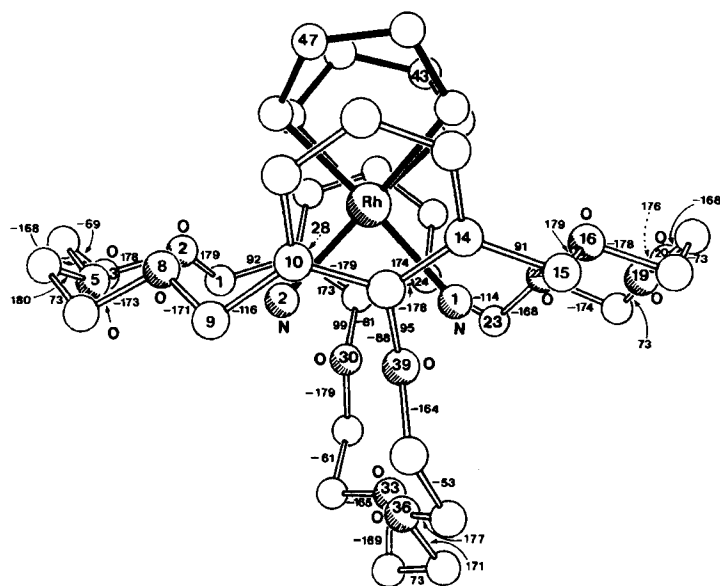
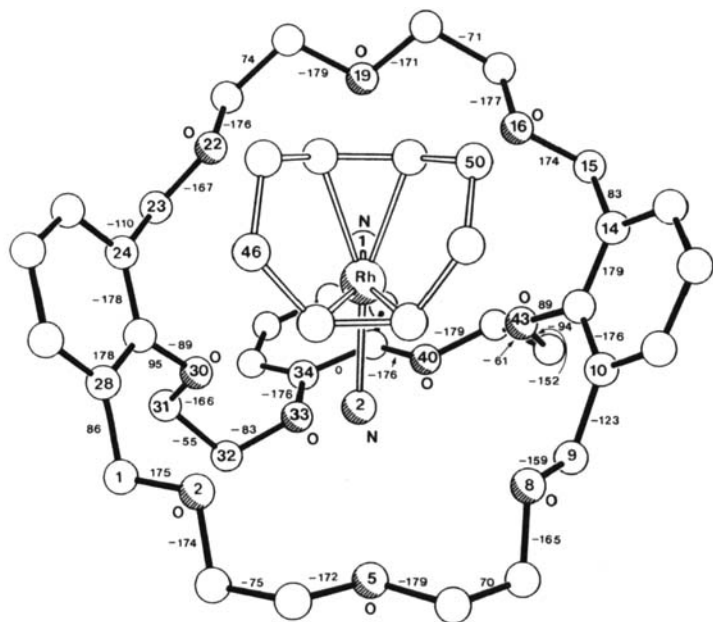


Abb. 1. Struktur von  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_3 \cdot 1\text{b}][\text{PF}_6][\text{CH}_2\text{Cl}_2]$  im Kristall. Monoklin,  $a = 17.406(2)$ ,  $b = 14.768(2)$ ,  $c = 19.407(2)$  Å,  $\beta = 102.82(1)^\circ$ ,  $V = 4865$  Å<sup>3</sup>,  $P_2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.42$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu_{\text{CuK}\alpha} = 49$  cm<sup>-1</sup>, 4123 unabhängige Reflexe mit  $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$ ,  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.069$ . Torsionswinkel  $[\circ]$  der Polyetherketten sind  $\theta$  zwischen den Bindungen angegeben. Beide  $\text{NH}_3$ -Liganden haben zwei Orientierungen. Abstand von N1 zu O16, O19, O22 und O39: 3.19, 3.05, 3.17 bzw. 3.04 Å; Abstand von N2 zu O2, O5, O8 und O30: 3.17, 3.07, 3.20 bzw. 3.01 Å. N1 und N2 befinden sich 0.56 bzw. 0.53 Å unterhalb der mittleren Ebene der sechs peripheren Sauerstoffatome. Der Winkel zwischen den mittleren Ebenen der aromatischen Ringe beträgt 63°. Abstände zwischen diesen Ebenen und den nächsten cod-H-Atomen: [C10/14...H\*(47)] 3.20, [C24/28...H\*(43)] 2.98 Å.



**Abb. 2.** Struktur von  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_3] \cdot \text{tC}[\text{PF}_6][\text{CH}_2\text{Cl}_2]$  im Kristall. Triklin,  $a = 12.984(2)$ ,  $b = 13.674(4)$ ,  $c = 13.973(2)$  Å,  $\alpha = 89.02(2)$ ,  $\beta = 84.13(1)$ ,  $\gamma = 86.05(2)^\circ$ ,  $V = 2462$  Å<sup>3</sup>,  $P_1$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.47$  g cm<sup>-3</sup>, 4400 unabhängige Reflexe mit  $|F_o| > 3\sigma(F_o)$ ,  $R < 50\%$ ,  $R_w = 0.042$ ,  $R_{\text{int}} = 0.046$ . Torsionswinkel  $[\circ]$  der Polyetherketten sind neben den Bindungen angegeben. Einer der  $\text{NH}_3$ -Liganden (N1) hat zwei Orientierungen. Abstand von N1 zu O16, O19, O22 und O43: 3.26, 3.04, 3.05 bzw. 3.00 Å; Abstand von N2 zu O2, O5, O8 und O30: 3.13, 3.08, 3.12 bzw. 3.07 Å. N1 und N2 befinden sich 0.62 bzw. 0.63 Å unterhalb der mittleren Ebene der sechs peripheren Sauerstoffatome. Der Winkel zwischen den mittleren Ebenen der aromatischen Ringe beträgt  $68^\circ$ . Abstände zwischen diesen Ebenen und den nächsten cod-H-Atomen: [C10/14...H<sup>q</sup>(50)] 3.13, [C24/28...H<sup>q</sup>(46)] 3.24 Å.

(*ag*<sup>-</sup>*a ag*<sup>+</sup>*a ag*<sup>-</sup>*a* von C30 bis C39) charakterisieren zwar auch die Bindungen in der zentralen Polyetherkette des **1b**-Addukts, doch ist die erzwungene *syn*-Beziehung zwi-

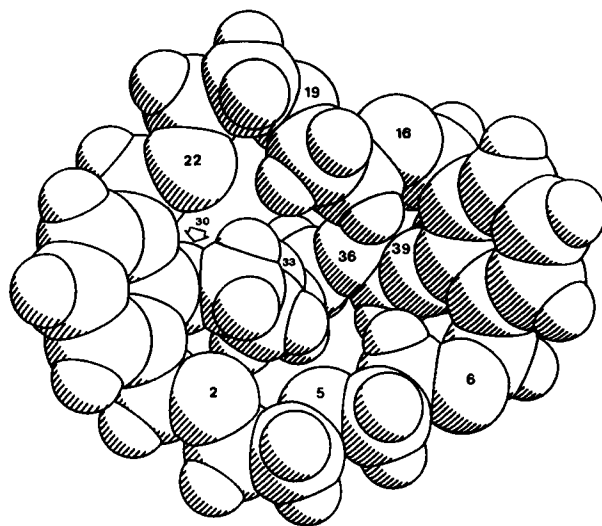


Abb. 3. Kalottenmodell der Struktur von **1b**; die Sauerstoffatome sind nummeriert. Orthorhombisch,  $a = 12.997(3)$ ,  $b = 14.139(2)$ ,  $c = 16.072(2)$  Å,  $V = 2953$  Å<sup>3</sup>,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.27$  g cm<sup>-3</sup>, 2068 unabhängige Reflexe mit  $|I_o| > 3\sigma(I_o)$ ,  $\langle \sigma \rangle = 68^\circ$ ,  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.049$ . Der Winkel zwischen den mittleren Ebenen der aromatischen Ringe beträgt  $76^\circ$ .

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> von freiem **1b** (Abb. 3) zeigt das Ausmaß der Konformationsänderung bei der Bindung des Gastmoleküls. Die V-förmige Konformation von **1b** ähnelt derjenigen im Addukt. Es ist jedoch bemerkenswert, daß *vier* Sauerstoffatome (O8, O16, O19 und O30) in **1b** nicht nach innen gerichtet sind, stattdessen aber *fünf* Methylengruppen (mit C7, C17, C18, C31 und C32). Obwohl diese Konformationsänderungen die Unfähigkeit von **1b** widerspiegeln, in Abwesenheit eines Gastes eine geordnete Höhlenstruktur aufrechtzuerhalten, ist in **1b** und Analoga (**1a**, **1c**, **1d**) doch ein weit besseres Konzept eines molekularen Rezeptors für *cis*-Diammin-Übergangsmetall-Komplexe verwirklicht als in den einfacheren Dibenzokronenethern vom Typ DB3nCn<sup>[1]</sup>.

Eingegangen am 18. Juni 1984 [Z 887]

- [1] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1051; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *Jsr. J. Chem.*, im Druck; H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, S. M. Doughty, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 235.
- [2] Seit der ersten Mitteilung über die Anwendung von 2-substituierten 1,3-Xylyleneinheiten in makrocyclischen Wirtmolekülen (F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* 86 (1974) 126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 149) haben diese Verbindungen breite Anwendung gefunden: siehe z. B. M. Newcomb, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6405; M. van der Leij, H. J. Oosternik, R. H. Hall, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* 37 (1981) 3661; M. A. McKerver, T. O'Connor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 655.
- [3] Es wurde eine ähnliche Strategie wie bei der Herstellung von 1,6,13,18,25,30-Hexaoxa[6.6.6](1,3,5)cyclophan aus Phloroglucin angewendet (W. D. Curtis, J. F. Stoddart, G. H. Jones, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1977, 785). Experimentelles: Reaktionen (NaH, Tetrahydrofuran) von 2,6-Dimethylphenol mit den Bistosylaten (J. Dale, P. O. Kristiansen, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 1471) von Diethylen- und Triethylen-glycol und mit den Bistosylaten (L. C. Hodgkinson, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 1908 bzw. N. Ando, S. Ohi, Y. Yamamoto, J. Oda, Y. Inouye, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 58 (1980) 293) der Bis(2-hydroxyethyl)ether von Brenzcatechin und Pinacol ergaben die acyclischen Polyether **2a** (88%, Fp=28–30°C), **2b** (67%, 37–39°C), **2c** (18%, 102–103°C) bzw. **2d** (68%, 77–77.5°C). Photochemische Bromierung (N-Bromsuccinimid, CCl<sub>4</sub>) von **2a–2d** führte zu den Tetrabromiden **3a** (10%, Fp=125–126°C), **3b** (28%, 116–117°C), **3c** (27%, 121–123°C)

bzw. **3d** (9%, 116–117°C). Durch Umsetzung von **3a–3d** unter Verdünnungsbedingungen (NaH, Tetrahydrofuran) mit Diethylenglycol im Molverhältnis 1:2 entstanden **1a** [27%, Öl;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 3.55–3.73 (16H<sup>a</sup>, m), 3.88 (4H<sup>a</sup>, t), 4.16 (4H<sup>a</sup>, t), 4.52 (8H<sup>b</sup>, s), 7.01 (2H<sup>a</sup>, t), 7.25 (4H<sup>m</sup>, d)]; **1b** [21%, Fp = 113–115°C, Einkristalle für Röntgen-Strukturanalyse (siehe Abb. 3) aus EtOAc-Petrolether,  $^1\text{H-NMR}$ : 3.56 (16H<sup>a</sup>, bs), 3.77 (4H<sup>a</sup>, s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.91 (4H<sup>a</sup>, t), 4.04 (4H<sup>a</sup>, t), 4.52 (8H<sup>b</sup>, s), 7.00 (2H<sup>a</sup>, t), 7.25 (4H<sup>m</sup>, d)]; **1c** [31%, Fp = 122–124°C,  $^1\text{H-NMR}$ : 3.55 (16H<sup>a</sup>, bs), 4.25 und 4.85 (8H<sup>b</sup>, AB-System), 4.25–4.42 (4H<sup>a</sup> + 4H<sup>a</sup>, m), 6.99–7.16 (2H<sup>a</sup> + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, m), 7.28 (4H<sup>m</sup>, d)]; **1d** [45%, Fp = 123–124°C,  $^1\text{H-NMR}$ : 1.30 (12H, s, CH<sub>3</sub>), 3.58 (16H<sup>a</sup>, bs), 3.96 (4H<sup>a</sup> + 4H<sup>a</sup>, s), 4.24 und 4.80 (8H<sup>b</sup>, AB-System), 7.02 (2H<sup>a</sup>, t), 7.28 (4H<sup>m</sup>, d). – Die kristallinen **1b**- und **1c**-Addukte, Fp = 155–157 bzw. 136–139°C, wurden durch Überschieben von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen der Komponenten (1:1) mit Diethylether erhalten. Alle neuen Verbindungen und kristallinen Addukte ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen und Spektren.

[4] Die Resonanzen der Benzylprotonen H<sup>b</sup> der Wirtverbindungen **1a** und **1b** treten in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur als Singulets auf, die der Wirtverbindungen **1c** und **1d** als AB-Systeme. Die AB-Systeme zeigten beim Erhitzen der Lösungen von **1c** und **1d** in Tetrachlorethylen bis 120°C keinerlei Koaleszenz. Die Werte für  $k_c$  wurden unter Anwendung der Näherungsgleichung

$$k_c = \pi[(\nu_A - \nu_B)^2 + 6J_{AB}^2]^{1/2} / 2^{1/2}$$

berechnet. Für **1a**, für das  $\Delta\nu_{AB}$  und  $J_{AB}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nicht bestimmbar sind, wurde angenommen, daß diese Parameter und folglich  $k_c$  ähnlich wie für **1b** sind. In der Tat bleibt der für **1a** angenommene  $\Delta G^\ddagger$ -Wert über eine Fehlergrenze von  $\pm 25$  Hz von  $\Delta\nu_{AB}$  konstant.

[5] Nicolet-R3m-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, Graphitmonochromator,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Die Daten für die beiden Addukte sind absorptionskorrigiert. Die Strukturen der Addukte wurden durch die Schweratommethode gelöst, die Struktur von **1b** durch direkte Methoden. Alle drei Strukturen wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

## Kronenetherkomplexe mit Phosphoniumsalzen – Röntgen-Strukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{PMe})_2 \cdot [18\text{Krone-6}][\text{PF}_6]_2]^{**}$

Von Billy L. Allwood, Howard M. Colquhoun, John Crosby, David A. Pears, J. Fraser Stoddart\* und David J. Williams

Die lange bekannte Acidität der  $\alpha$ -CH-Gruppen von Alkylphosphoniumsalzen ist die Basis der Phosphorylid-Chemie nach Wittig<sup>[1]</sup>. Aufgrund dieser Acidität vermuteten wir, daß solche Kationen<sup>[2]</sup> mit Kronenethern diskrete Komplexe bilden könnten, die durch C–H...O-Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Darüber hinaus ist bereits bekannt<sup>[3–6]</sup>, daß neutrale Moleküle wie  $\text{MeNO}_2$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}$ ,  $\text{NCCH}_2\text{CN}$ , die ebenfalls polare C–H-Bindungen enthalten, sich in der Tat an [18]Krone-6 (18C6) binden, und zwar durch C–H...O-Wechselwirkungen.

Wir berichten nun über die Fähigkeit<sup>[7]</sup> von  $[(\text{Ph}_3\text{PMe})_2][\text{PF}_6]$ , einen kristallinen Komplex mit 18C6 zu bilden, und über die Röntgen-Strukturanalyse dieses Kom-

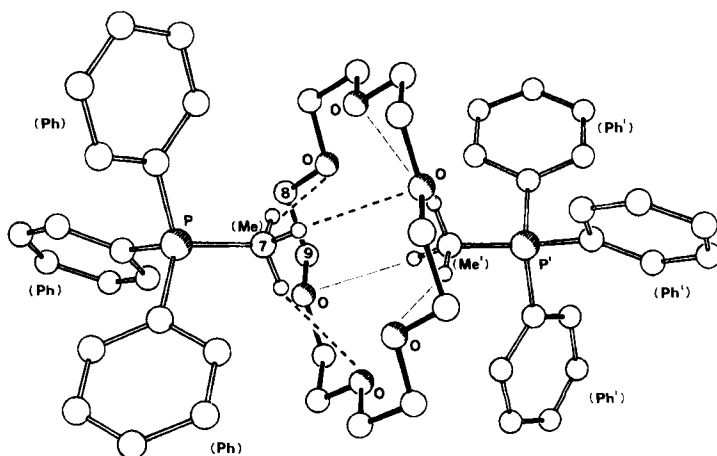


Abb. 1. Struktur von  $[(\text{Ph}_3\text{PMe})_2 \cdot 18\text{C6}][\text{PF}_6]_2$  im Kristall. Wirtmolekül: Bindungslängen [Å]: C8–C9 1.495(5), C8–O 1.419(4), C9–O 1.413(4); Bindungswinkel [°]: CCO 108.9(3), 109.7(3), COC 112.4(3); Torsionswinkel [°]: |CCOC| 179.6(3), 178.5(3), |OCCO| 66.2(5). – Gast: Bindungslängen [Å]: P–C(Ph) 1.796(3), P–C(Me) 1.779(6), C(Me)–H 0.97(3); Bindungswinkel [°]: C(Me)–P–C(Ph) 109.8(1); P–C(Me)–H 116(3), H–C(Me)–H 102(3). Abstand C–H...O = 3.600 Å. Winkel C–H...O 163°. – Abstand [Å] von C(Me) zur mittleren Ebene des nahen und des fernen Dreiecks aus O-Atomen: 1.841 bzw. 2.258.

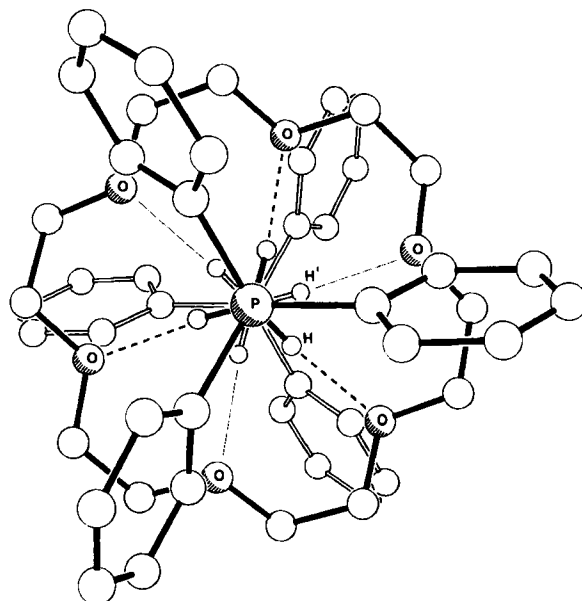


Abb. 2. Ansicht von  $[(\text{Ph}_3\text{PMe})_2 \cdot 18\text{C6}][\text{PF}_6]_2$  im Kristall entlang der  $C_3$ -Achse. Die Bindungen des hinteren Gast-Kations sind nicht ausgefüllt gezeichnet.

plexes (Abb. 1 und 2)<sup>[8]</sup> mit seinen vielen interessanten und ungewöhnlichen Merkmalen. Die beiden  $[(\text{Ph}_3\text{PMe})_2]^+$ -Ionen liegen propellerartig auf einer gemeinsamen dreizähligen Achse; die Richtung P–Me...Me'–P' fällt mit der Symmetrieachse zusammen, und der 18C6-Wirt mit seiner all-gauche-Konformation ist um ein dreizähliges Inversionszentrum angeordnet. Insgesamt hat der 2:1-Komplex die sehr hohe kristallographische Symmetrie  $\bar{3}(\text{S}_6)$ <sup>[9]</sup>. Alle Methyl-H-Atome sind durch diskrete H-Bindungen an einzelne O-Atome gebunden. Die C–H...O-Abstände von 3.600 Å sind außergewöhnlich lang (Abstand H...O = 2.67 Å). Die wichtigste Eigenschaft der H-Brücken ist, daß sie jeweils zur „Rückseite“ des Kronenethers gerichtet sind, d. h. jedes  $[(\text{Ph}_3\text{PMe})_2]^+$ -Ion ist durch H-Brücken an das weiter entfernte Dreieck aus O-Atomen gebunden. Diese Neigung der H-Bindung zur sogenannten<sup>[10]</sup> „Nestbildung“ (nesting arrangement) ist zwar schon<sup>[11]</sup> für den 1:1-Komplex von  $[\text{H}_2\text{NNH}_3][\text{ClO}_4]$  mit 18C6 bekannt,

[\*] Dr. J. F. Stoddart, D. A. Pears

Department of Chemistry, The University  
Sheffield S3 7HF (England)

Dr. H. M. Colquhoun

New Science Group, Imperial Chemical Industries PLC  
The Heath, Runcorn WA7 4QE (England)

Dr. J. Crosby

Organics Division, Imperial Chemical Industries PLC  
Blackley, Manchester M9 3DA (England)

Dr. D. J. Williams, B. L. Allwood

Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
London SW7 2AY (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering sowie vom Agricultural and Food Research Council in the United Kingdom unterstützt.