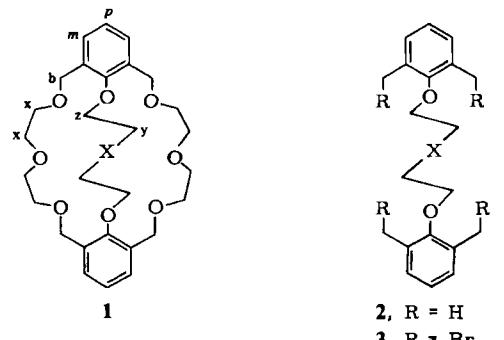


- 610 (M^{\oplus}). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 25 °C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ 91.47, 96.23; $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ 9.99, 10.37; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ 31.69, 32.75, $\delta(\text{CM}_2)$ 69.90; $\delta(\text{CO})$ 226.26, 234.11, 235.33, 236.38.
- [8] Mn-Mn-Bindungen sind 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 μ -Chloransandilyl-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 DB_nCn ($n=8-10$) 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 NH₃-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 NH₃-Liganden ermöglichen.



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

Wir haben die Wirtmoleküle **1a-1d**^[2] aus 2,6-Dimethylphenol synthetisiert^[3]. Die ^1H -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 CD_2Cl_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 ^1H -NMR-Daten [a] 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). 18C6 = [18]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 ^e [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 ^b [b]	4.07	3.54 (-0.53)	3.60 (-0.47)	— [d] — [d]	— [d] — [d]
p-Aryl-H [c]	—	7.18 (+0.17)	7.27 (+0.27)	7.20 (+0.15)	7.28 (+0.26)
m-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^e = äquatoriales Methylenproton, H^a = axiales Methylenproton, H^b = olefinisches Proton gegenüber dem entsprechenden Signal in $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]\text{18C6}\text{PF}_6$ 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 OCH_2 -Protonen überdeckt.

^1H -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^+ -Werte von ca. 7.8 bzw. 10.4 kcal mol⁻¹ für **1a** bzw. **1b** ableiten. Ist $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]\text{PF}_6$ 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 $k_c=196 \text{ s}^{-1}$ ($\Delta G_c^+=10.7$ kcal mol⁻¹) bzw. $k_c=228 \text{ s}^{-1}$ ($\Delta G_c^+=13.6$ kcal mol⁻¹). Aus den $\Delta\Delta G_c^+$ -Werten von 2.9 bzw. 3.2 kcal mol⁻¹ 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^[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 –

[*] 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.

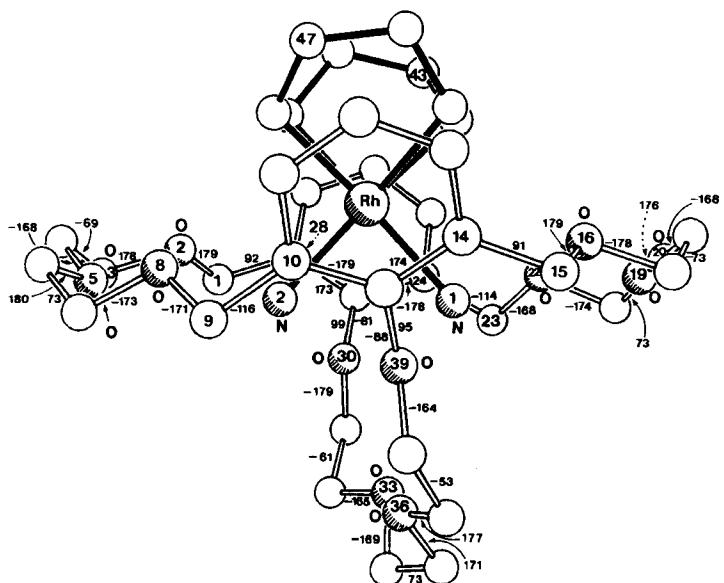


Abb. 1. Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \mathbf{1b}] [\text{PF}_6] \cdot [\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ im Kristall. Monoklin, $a = 17.406(2)$, $b = 14.768(2)$, $c = 19.407(2)$ Å, $\beta = 102.82(1)$ °, $V = 4865$ Å 3 , P_{2_1}/c , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.42$ g cm $^{-3}$, $\mu_{\text{CuK}\alpha} = 49$ cm $^{-1}$, 4123 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$, $\theta < 50$ °, $R = 0.063$, $R_w = 0.069$. Torsionswinkel [°] der Polyetherketten sind neben den Bindungen angegeben. Beide NH $_3$ -Liganden haben zwei Orientierungen. Abstand von N1 zu O16, O19, O22 und O30: 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.

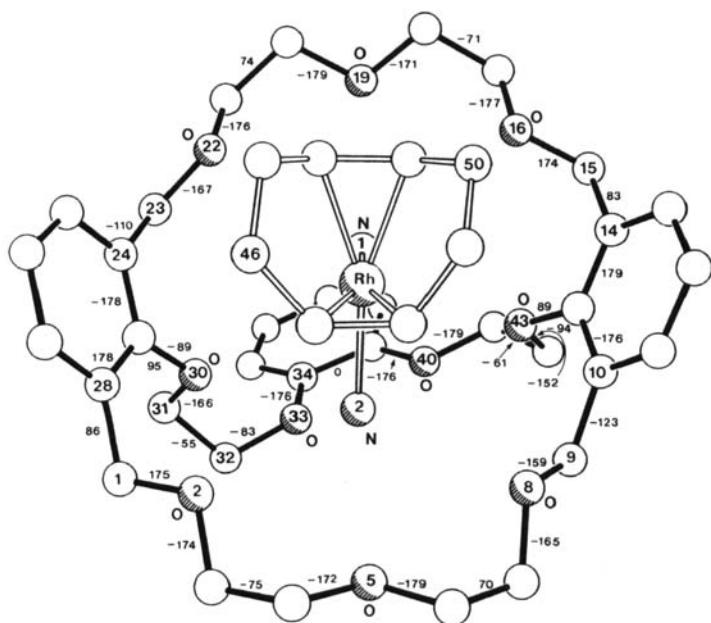


Abb. 2. Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \mathbf{1c}] [\text{PF}_6] \cdot [\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ im Kristall. Triklin, $a = 12.984(2)$, $b = 13.674(4)$, $c = 13.973(2)$ Å, $\alpha = 89.02(2)$ °, $\beta = 84.13(1)$ °, $\gamma = 86.05(2)$ °, $V = 2462$ Å 3 , $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.47$ g cm $^{-3}$, 4400 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$, $\theta < 50$ °, $R = 0.042$, $R_w = 0.046$. Torsionswinkel [°] der Polyetherketten sind neben den Bindungen angegeben. Einer der 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°. Abstände zwischen diesen Ebenen und den nächsten cod-H-Atomen: [C10/14...H(50)] 3.13, [C24/28...H(46)] 3.24 Å.

(ag $^-$ a ag $^+$ a ag $^-$ a von C30 bis C39) charakterisieren zwar auch die Bindungen in der zentralen Polyetherkette des **1b**-Addukts, doch ist die erzwungene syn-Beziehung zw-

schen den Brenzcatechin-Sauerstoffatomen O33 und O40 im 1c-Addukt von einer beträchtlichen Veränderung des Torsionswinkels C31-C32-O33-C34 begleitet.

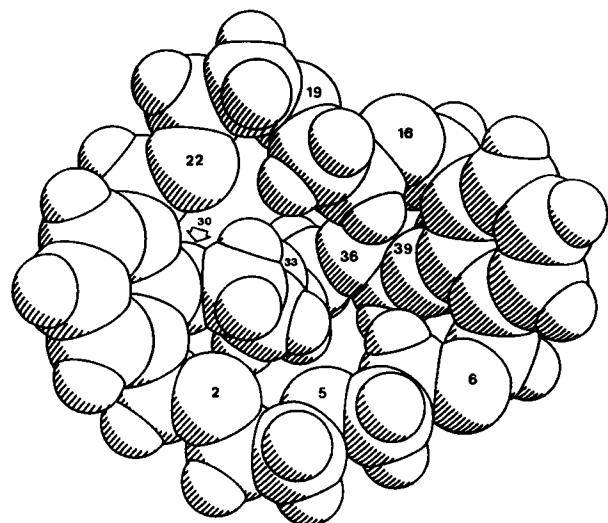


Abb. 3. Kälottenmodell der Struktur von **1b**; die Sauerstoffatome sind nummeriert. Orthorhombisch, $a = 12.997(3)$, $b = 14.139(2)$, $c = 16.072(2)$ Å, $V = 2953$ Å 3 , $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.27$ g cm $^{-3}$, 2068 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$, $\theta < 58$ °, $R = 0.046$, $R_w = 0.049$. Der Winkel zwischen den mittleren Ebenen der aromatischen Ringe beträgt 76°.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] 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^[11].

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, *Isr. 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. McKervey, 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. I* 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 Triethyleneglycol und mit den Bistosylaten (L. C. Hodgkinson, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 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%, $F_p = 28\text{--}30$ °C), **2b** (67%, 37–39°C), **2c** (18%, 102–103°C) bzw. **2d** (68%, 77–77.5°C). Photochemische Bromierung (*N*-Bromsuccinimid, CCl_4) von **2a**–**2d** führte zu den Tetrabromiden **3a** (10%, $F_p = 125\text{--}126$ °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 Diethylen glycol im Molverhältnis 1:2 entstanden 1a [27%, Öl; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.55\text{--}3.73$ (16H^a, m), 3.88 (4H^b, t), 4.16 (4H^c, t), 4.52 (8H^d, s), 7.01 (2H^e, t), 7.25 (4H^f, d)]; 1b [21%, $F_p = 113\text{--}115^\circ\text{C}$, Einkristalle für Röntgen-Strukturanalyse (siehe Abb. 3) aus EtOAc-Petrolether; $^1\text{H-NMR}$: 3.56 (16H^a, bs), 3.77 (4H^b, s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.91 (4H^c, t), 4.04 (4H^d, t), 4.52 (8H^e, s), 7.00 (2H^f, t), 7.25 (4H^g, d); 1c [31%, $F_p = 122\text{--}124^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$: 3.55 (16H^a, bs), 4.25 und 4.85 (8H^b, AB-System), 4.25–4.42 (4H^c+4H^d, m), 6.99–7.16 (2H^e+C₆H₄, m), 7.28 (4H^f, d)]; 1d [45%, $F_p = 123\text{--}124^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$: 1.30 (12H^a, s, CH_3), 3.58 (16H^b, bs), 3.96 (4H^c+4H^d, s), 4.24 und 4.80 (8H^e, AB-System), 7.02 (2H^f, t), 7.28 (4H^g, d). – Die kristallinen 1b- und 1c-Addukte, $F_p = 155\text{--}157$ bzw. 136–139°C, wurden durch Überschichten von CH_2Cl_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^b der Wirtverbindungen 1a und 1b treten in CD_2Cl_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

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

berechnet. Für 1a, für das $\Delta\nu_{AB}$ und J_{AB} in CD_2Cl_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 ΔG_c^{\ddagger} -Wert über eine Fehlergrenze von ± 25 Hz von $\Delta\nu_{AB}$ konstant.

- [5] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scan, Graphitmonochromator, CuK_{α} -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 Kristallstrukturer untersuchungen 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 α -CH-Gruppen von Alkylphosphoniumsalzen ist die Basis der Phosphorylid-Chemie nach Wittig^[1]. Aufgrund dieser Acidität vermuteten wir, daß solche Kationen^[2] mit Kronenethern diskrete Komplexe bilden könnten, die durch C–H \cdots O-Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Darüber hinaus ist bereits bekannt^[3–6], daß neutrale Moleküle wie MeNO_2 , MeCN , Me_2SO_2 , NCCH_2CN , die ebenfalls polare C–H-Bindungen enthalten, sich in der Tat an [18]Krone-6 (18C₆) binden, und zwar durch C–H \cdots O-Wechselwirkungen.

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

[*] 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.

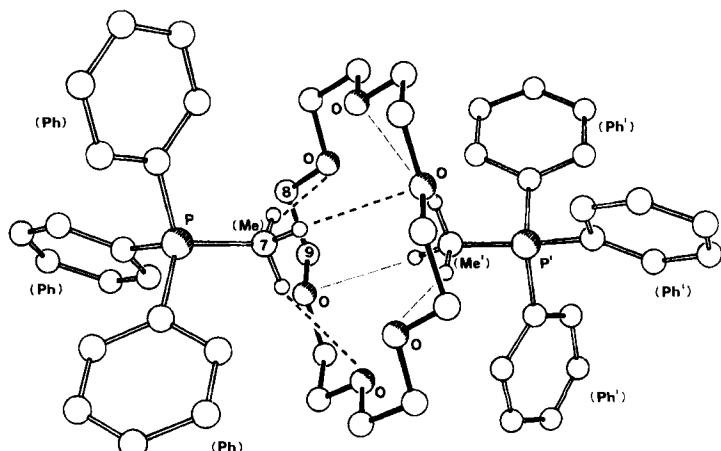


Abb. 1. Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PMe})_2 \cdot 18\text{C}_6][\text{PF}_6]_2$ im Kristall. Wirtmolekül: Bindungsängen [\AA]: C8-C9 1.495(5), C8-O 1.419(4), C9-O 1.413(4); Bindungswinkel [$^\circ$]: CCO 108.9(3), 109.7(3), COC 112.4(3); Torsionswinkel [$^\circ$]: |CCOC| 179.6(3), 178.5(3), |OCOC|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

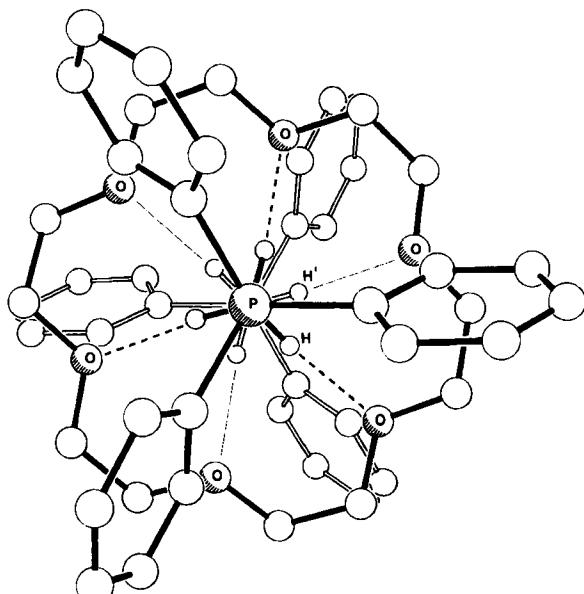


Abb. 2. Ansicht von $[(\text{Ph}_3\text{PMe})_2 \cdot 18\text{C}_6][\text{PF}_6]_2$ im Kristall entlang der C₃-Achse. Die Bindungen des hinteren Gast-Kations sind nicht ausgefüllt gezeichnet.

plexes (Abb. 1 und 2)^[8] mit seinen vielen interessanten und ungewöhnlichen Merkmalen. Die beiden $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^{\oplus}$ -Ionen liegen propellerartig auf einer gemeinsamen dreizähligen Achse; die Richtung P–Me \cdots Me'–P' fällt mit der Symmetriearchse 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 $\bar{3}(S_6)$ ^[9]. Alle Methylen-H-Atome sind durch diskrete H-Bindungen an einzelne O-Atome gebunden. Die C–H \cdots O-Abstände von 3.600 \AA sind außergewöhnlich lang (Abstand H \cdots O = 2.67 \AA). Die wichtigste Eigenschaft der H-Brücken ist, daß sie jeweils zur „Rückseite“ des Kronenethers gerichtet sind, d. h. jedes $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^{\oplus}$ -Ion ist durch H-Brücken an das weiter entfernte Dreieck aus O-Atomen gebunden. Diese Neigung der H-Bindung zur sogenannten „Nestbildung“ (nesting arrangement) ist zwar schon^[10] für den 1:1-Komplex von $[\text{H}_2\text{NNH}_3][\text{ClO}_4]$ mit 18C₆ bekannt,