

- $T=233\text{ K}$, $R_1=0.079$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50920, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] P. J. Krusic, U. Klabunde, C. P. Casey, T. F. Block, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2015.
- [7] D. Sellmann, J. Müller, P. Hofmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 691.
- [8] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 585.
- [9] Im Elektronenspektrum werden zwischen $15\,000\text{ cm}^{-1}$ und $30\,000\text{ cm}^{-1}$ zwei intensive Absorptionen beobachtet (**1a**: $\lambda=21\,277\text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon=3060\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 27778 (802); **1b**: 19685 (3870), 25380 (888)).
- [10] CH_3CN , Leitsalz 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$; Pt-Elektrode gegen gesättigte Kalomelektrode; $T=20^\circ\text{C}$, $v=200\text{ mV s}^{-1}$; Bezug: $E_{1/2(\text{terrocen})}=0.39\text{ V}$.
- [11] V. Ullrich, *Top. Curr. Chem.* 83 (1979) 68; siehe auch M. J. Coon, R. E. White in T. G. Spiro: *Metal Ion Activation of Dioxygen*, Wiley Interscience, New York 1980, S. 73.

zusammengehalten wird^[1]. Diese Beobachtung veranlaßte uns zu prüfen, ob auch Alkylsulfonium-Ionen mit Kronenethern diskrete Komplexe bilden. Die Komplexierung sollte dadurch begünstigt sein, daß die α -CH-Gruppe in Alkylsulfonium-Ionen (wie in Alkylphosphonium-Ionen) für die Entstehung stabiler Ylide unter basischen Bedingungen genügend sauer ist^[2]. Selbst Dimethylsulfon bildet einen kristallinen 2:1-Komplex mit $18\text{C}6$ ^[3], in welchem die Bindung durch $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken dominiert. Wir berichten hier über die Fähigkeit von Salzen^[4] der Kationen **[1]⁰** bis **[5]⁰**, kristalline 1:1-Komplexe (polymer) oder 2:1-Komplexe (diskret) mit $18\text{C}6$ zu bilden^[5]. Die Komplexe mit **[4] PF_6** und **[5] PF_6** haben laut Röntgen-Strukturanalyse^[6] polymere 1:1-Struktur (Abb. 1) bzw. diskrete 2:1-Struktur (Abb. 2 und 3).

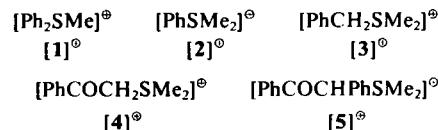


Abbildung 1 zeigt, daß sich die $18\text{C}6$ -Ringe in $[\mathbf{4}\cdot 18\text{C}6]_n[\text{PF}_6]_n$ in kristallographisch unabhängigen Positionen befinden. Die Kationen **[4]⁰** sind in allgemeinen Lagen zwischen den $18\text{C}6$ -Ringen angeordnet und haben sehr unterschiedliche Beziehungen zu ihnen. Ring A

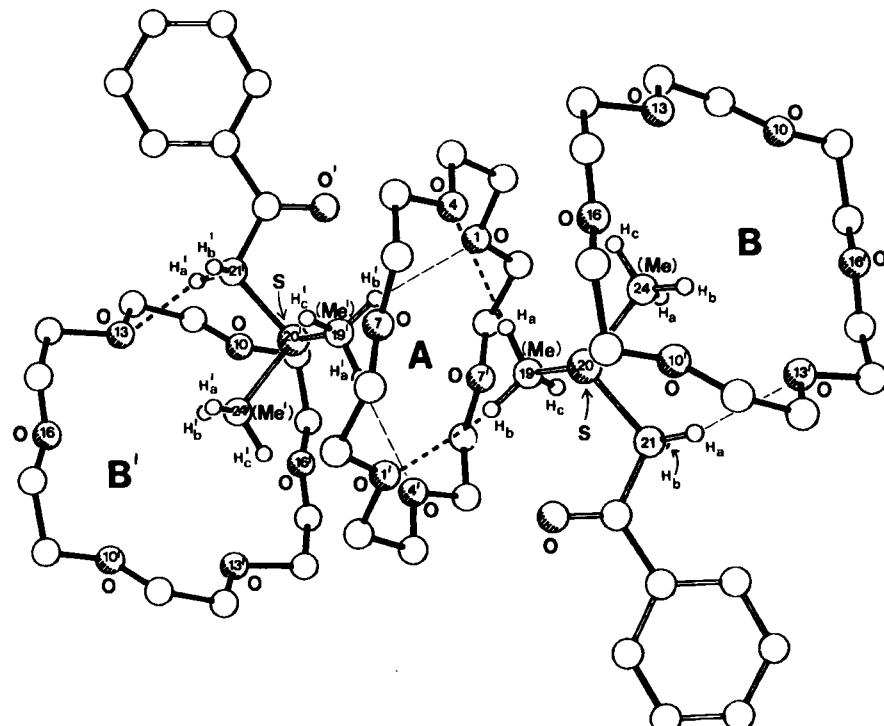


Abb. 1. Struktur von $[\mathbf{4}\cdot 18\text{C}6]_n[\text{PF}_6]_n$ im Kristall. Ring A hat vier, Ring B hat zwei $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Kontakte, die kürzer als 3.4 \AA sind. Abstände $\text{C}\cdots\text{O}$, $\text{H}\cdots\text{O}$ [\AA] und Winkel $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ [$^\circ$]: $[\text{C}(19)\cdots\text{O}(1')\text{H}_b]$: 3.35, 2.43, 163; $[\text{C}(19)\cdots\text{O}(4)\text{H}_b]$: 3.39, 2.51, 152; $[\text{C}(21)\cdots\text{O}(13')\text{H}_b]$: 3.30, 2.37, 164. Die kürzesten Abstände zwischen $\text{C}(24)$ und Ring B ($\text{O}(16)$) beträgt 3.29 \AA ; der entsprechende $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstand ist 2.94 \AA . $\text{Me}\cdots\text{Me}$ -Abstände [\AA]: $\text{C}(19)\cdots\text{C}(19')$: 3.88; $\text{C}(24)\cdots\text{C}(24')$: 4.53.

[*] Dr. J. F. Stoddart, D. A. Pears
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (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.

nimmt eine normale all-gauche-Konformation^[7] mit Pseudo- D_{3d} -Symmetrie ein, während Ring B (und B') partiell fehlgeordnet ist, so daß sich seine Konformation nicht eindeutig bestimmen läßt. Es tritt nur eine Methylgruppe, $\text{C}(19)\text{H}_3$, mit einem $18\text{C}6$ -Ring (A) in Wechselwirkung; beim anderen $18\text{C}6$ -Ring (B) läßt sich eine Wechselwirkung mit der Methylengruppe $\text{C}(21)\text{H}_2$ nachweisen. Eine Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe $\text{C}(24)\text{H}_3$ und Ring B gibt es nicht, obwohl sie direkt in dessen Zentrum

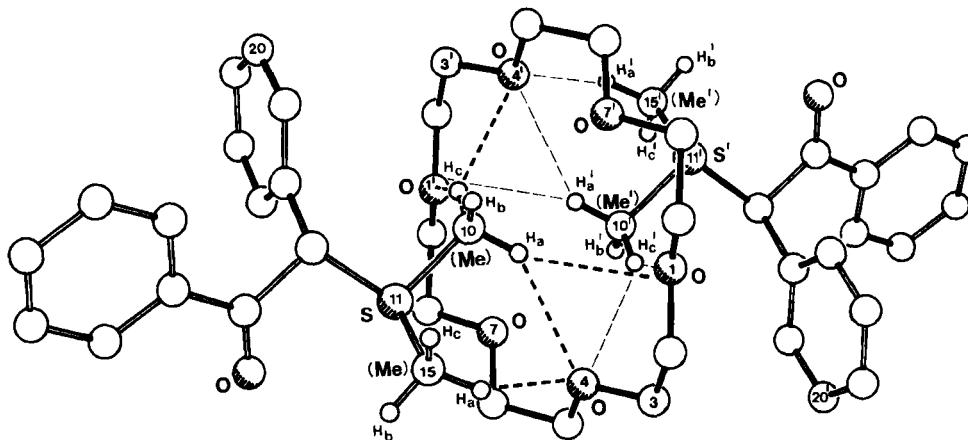


Abb. 2. Struktur von $[(5)_2 \cdot 18C_6][PF_6]_2$ im Kristall. Der $18C_6$ -Ring hat zehn $C-H \cdots O$ -Kontakte, die maximal 3.5 \AA betragen. Abstände $C \cdots O$, $H \cdots O$ [\AA] und Winkel $C-H \cdots O$ [$^\circ$]: $[C(10) \cdots O(1)]H_a$: 3.50, 2.67, 145; $[C(10) \cdots O(4)]H_a$: 3.41, 2.58, 144; $[C(10) \cdots O(1')]H_a$: 3.31, 2.53, 139; $[C(10) \cdots O(4')]H_a$: 3.43, 2.61, 143; $[C(15) \cdots O(4)]H_a$: 3.38, 2.60, 139. $Me \cdots Me$ -Abstand [\AA]: $C(10) \cdots C(10')$ 3.80. Die $S-C(10)$ -Bindung bildet mit der Normalen der mittleren Ebene der sechs Sauerstoffatome einen Winkel von 53° .

weist. Dies könnte zur Fehlordnung^[8] von Ring B beitragen.

Die Betrachtung von Kalottenmodellen legt nahe, daß der Ersatz von einem der Methylen-H-Atome in $[4]^\ominus$ durch eine sperrige Gruppe, z. B. Phenyl, die Polymerbildung unterbinden könnte. Daß dies so ist, zeigt die Röntgen-Strukturanalyse von $[(5)_2 \cdot 18C_6][PF_6]_2$ (Abb. 2). Der $18C_6$ -Ring hat all-gauche-Konformation^[7] mit Pseudo- D_{3d} -Symmetrie. Die Ringmitte ist ein kristallographisches Symmetriezentrum; alle vier Methylgruppen der Kationen sind zum Ring gerichtet. Zwei Methylgruppen weisen zum Zentrum des Ringes und zwei zur Peripherie. In beiden Fällen sind die $H \cdots O$ -Bindungen lang, wenn auch in Einklang mit den für ähnliche Wechselwirkungen beobachteten Abständen^[1,3,9]. Die Ebenen der beiden Phenylringe eines $[5]^\ominus$ -Ions sind orthogonal zueinander (Abb. 3); eine Ebene ist

Anordnung in $[(Me_2SO_2)_2 \cdot 18C_6]$ unterscheidet. Auch wenn es anders als das $[Ph_3PMe]^\ominus$ -Ion gebunden ist, kann das Kation $[S]^\ominus$ doch ebenfalls in den Hohlraum von $18C_6$ eindringen.

Eingegangen am 20. August 1984 [Z 969]

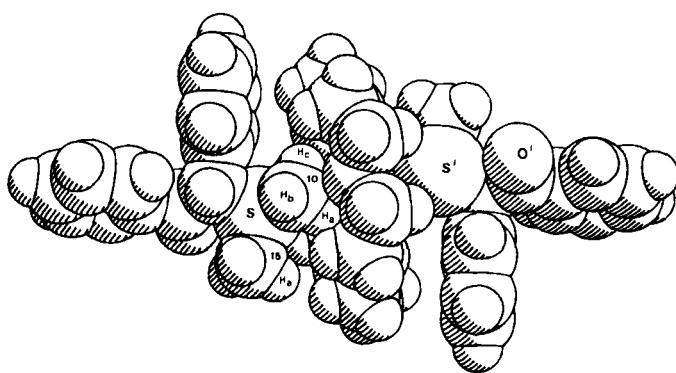


Abb. 3. Kalottenmodell der Struktur von $[(5)_2 \cdot 18C_6]^{2\ominus}$.

etwa senkrecht zur $18C_6$ -Ebene angeordnet, die andere bildet mit ihr einen Winkel von 17° . Der kleinste Abstand zwischen einem H-Atom von $18C_6^{[10]}$ und der mittleren Ebene dieses Phenylrings beträgt 2.79 \AA . Die axiale Methylgruppe $C(10)H_3$ bildet zwei Paare gegabelter H-Brücken [zu $O(1)$ und $O(4)$ sowie zu $O(1')$ und $O(4')$]. $C(10')H_3$ verhält sich ebenso. Bei dieser Art Bindung komplexiert jede Methylgruppe sowohl nahe als auch weiter entfernte Sauerstoffatome des $18C_6$ -Ringes, d. h. es liegt eine Kreuzung zwischen „Nestbildung“ (nesting) und „Aufsitzten“ (perching) vor^[11], die sich von der konventionellen Aufsitz-

- [1] B. L. Allwood, H. M. Colquhoun, J. Crosby, D. A. Pears, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 824.
- [2] A. C. Knipe in C. J. M. Stirling, S. Patai: *The Chemistry of the Sulphonium Group. Part 1*, Wiley, Chichester 1981, S. 313.
- [3] J. A. Bandy, M. R. Truter, F. Vögtle, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 1568.
- [4] P. A. Lowe in [2], S. 267; A. J. Spezzale, C. C. Tung, K. W. Ratts, A. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3460.
- [5] Experimentelles: $[(5)_2 \cdot 18C_6][PF_6]_2$: Eine Lösung von 100 mg (0.25 mmol) $[5][PF_6]$ im 5 mL warmen MeOH wird zu 35 mg (0.13 mmol) $18C_6$ in 2 mL MeOH gegeben. Nach 3 h werden die Kristalle abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 109 mg (66%), $F_p = 173 \text{--} 175^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.68$ und 3.01 ($2 \times 6H$, $2 \times s$, $2 \times SMe_A - Me_B$), 3.56 ($24H$, s , $12 \times OCH_2$), 6.63 ($2H$, s , $2 \times CH$), 7.40 – 8.04 ($16H$ und $4H$, m und d , $J = 8 \text{ Hz}$, $4 \times Ph$). – Auf ähnlichen Weg erhielten wir die folgenden kristallinen Komplexe: $[(1)_2 \cdot 18C_6][HgI_3]_2$, $F_p = 109$ – 110°C ; $[(2)_2 \cdot 18C_6][HgI_3]_2$, $F_p = 143$ – 145°C ; $[3 \cdot 18C_6][PF_6]_n$, $F_p = 123$ – 125°C ; $[4 \cdot 18C_6][PF_6]_n$, $F_p = 134$ – 135°C .
- [6] $[4 \cdot 18C_6][PF_6]_n$ ist triklin, $a = 10.393(1)$, $b = 11.817(1)$, $c = 12.901(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 116.48(1)$, $\beta = 95.00(1)$, $\gamma = 92.94(1)^\circ$, $V = 1406 \text{ \AA}^3$. Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.39 \text{ g cm}^{-3}$. $[(5)_2 \cdot 18C_6][PF_6]_2$ ist triklin, $a = 10.455(3)$, $b = 10.589(2)$, $c = 13.803(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 75.86(2)$, $\beta = 74.33(2)$, $\gamma = 62.72(2)^\circ$, $V = 1295 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$. Nicolet-R3m-Diffraktometer mit $Cu_K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan. Beide Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst und anisotrop bis $R = 0.09$ bzw. 0.07 verfeinert; 3255 bzw. 3025 unabhängige beobachtete Reflexe mit $|\theta| < 55^\circ$, $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [7] G. Wipff, P. Weiner, P. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3249.
- [8] Die Röntgen-Strukturanalyse ergab, daß $[3][PF_6]$ mit $18C_6$ einen polymeren 1:1-Komplex bildet. Die Fehlordnung der alternierenden Makrocyclen und der PF_6^\ominus -Ionen war jedoch derart groß, daß es unmöglich war, die Struktur stärker als bis $R = 0.201$ zu verfeinern. Die geometrischen Parameter dieses Komplexes können daher nicht analysiert werden. Der Komplex ist monoklin, $a = 9.606(2)$, $b = 14.872(3)$, $c = 38.24(1) \text{ \AA}$, $\beta = 93.10(2)^\circ$, $V = 5455 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$.
- [9] J. A. A. deBoer, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, G. J. Hummel, F. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4073; A. Elbasyouny, H. J. Brügge, K. von Deuten, M. Dickel, A. Knöchel, K. U. Koch, J. Kopf, D. Melzer, G. Rudolph, *ibid.* 105 (1983) 6568; W. H. Watson, J. Galloy, D. A. Grossie, F. Vögtle, W. M. Müller, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 347.
- [10] Der kürzeste interatomare Abstand zwischen diesem H-Atom – an $C(3')$ – und $C(20)$ am Phenylring beträgt 2.87 \AA .
- [11] D. J. Cram, K. N. Trueblood, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 43; K. N. Trueblood, C. B. Knobler, D. S. Lawrence, R. V. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1355.