

– 162 °C bestätigt (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Die P=C-Bindungslänge von 170.1(4) pm liegt in dem für Phosphaalkene charakteristischen engen Bereich von 168 bis 172 pm<sup>[11]</sup>. Das Eisenatom liegt mit den Atomen P, C1 und O1 in einer Ebene und ist mit dem Phosphor über eine Einfachbindung (229.8(1) pm) verknüpft. Der Abstand C1-O1 (136.5(5) pm) ist gegenüber der berechneten C(sp<sup>2</sup>)-O-Einfachbindungs-länge (141 pm)<sup>[12]</sup> deutlich verkürzt. Der Winkel am Phosphor beträgt 113.8(2)°, jener an O1 ist stark aufgeweitet (144.7(3)°). 3 unterscheidet sich vom Phosphavinylenkomplex 4 dadurch, daß das freie Elektronenpaar am Phosphor nicht zur elektronischen Absättigung des Metalls benötigt wird und somit 3 als Übergangsmetall-substituiertes Phosphaalken oder als  $\eta^1(\text{Fe}-\text{P})$ -Phosphaalkenylkomplex zu verstehen ist.

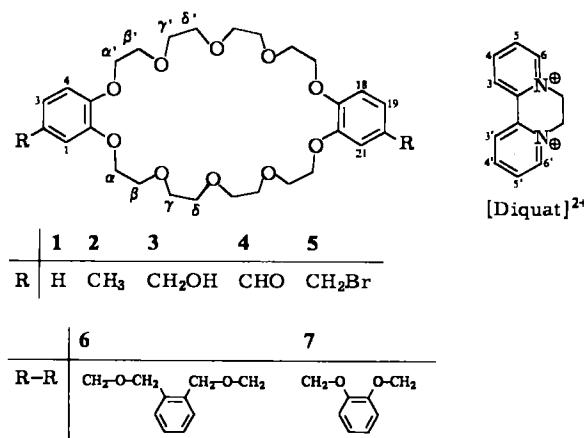
Eingegangen am 1. März,  
in veränderter Fassung am 12. April 1985 [Z 1199]

- [1] Zusammenfassende Darstellungen: a) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731; b) G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267; c) A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389.
- [2] a) O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 582; b) O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 115.
- [3] a) R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. A. Watson, *Organometallics* 3 (1984) 1132; b) H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem.* 96 (1984) 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 626, zit. Lit.; c) S. Holland, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 826; d) K. Knoll, G. Huttner, M. Wasilczonek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 739; e) H. W. Kroto, S. I. Klein, M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. K. Harris, K. J. Packer, P. Reams, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) 281, zit. Lit.
- [4] L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* 97 (1985) 53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 53.
- [5] A. H. Cowley, N. C. Norman, S. Quashie, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5007.
- [6] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423 (1976) 242.
- [7] a) H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 467 (1981) 105; b) L. Weber, K. Reizig, *Z. Naturforsch.* B39 (1984) 1350.
- [8] Arbeitsvorschrift: 3: Zu einer Lösung von 2.496 g (7.05 mmol) 1 in einem Gemisch aus 25 mL Pentan und 75 mL Tetrahydrofuran (THF) werden 100 mL einer THF-Lösung von 0.849 g (7.05 mmol) Pivaloylchlorid bei 35 °C während 1 h getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige braune Rückstand mit ca. 50 mL Pentan extrahiert. Der filtrierte Pentanextrakt wird auf ca. 20 mL eingeengt und 24 h bei –78 °C belassen. Hierbei fällt ein Niederschlag aus, von dem die Mutterlauge abpipettiert wird. Umkristallisation aus wenig Pentan bei –25 °C liefert 0.590 g (23%) braunrotes kristallines 3, Fp = 61 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22 °C): δ = 0.44 (s, 9 H, OSiMe<sub>3</sub>), 1.43 (d, <sup>4</sup>J(PH) = 2.2 Hz, 9 H, tBu), 4.15 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 2.2 Hz, 5 H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), – <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H)-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22 °C): δ = 2.8 (s, OSiMe<sub>3</sub>), 31.1 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 14.7 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 45.4 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 23.6 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 86.0 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 3.8 Hz, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 213.5 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 95.7 Hz, P=C), 215.4 (s, Fe=C≡O). – <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22 °C): δ = 215.2. – IR (Cyclopentan): 2018 s, 1963 s cm<sup>–1</sup> (ν(CO)). – EI-MS (Varen MAT 312, 70 eV, 70 °C): 366 (M<sup>+</sup>), 338 (M<sup>+</sup> – CO), 310 (M<sup>+</sup> – 2CO), 238 [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)FeP(H)CO]Bu<sup>+</sup>, 210 [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)FeP(H)Bu<sup>+</sup>], 195 [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)FeP(H)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 73 (SiMe<sub>3</sub>), 57 (tBu<sup>+</sup>), 56 (Fe<sup>+</sup>).
- [9] G. Becker, O. Mundt, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 517 (1984) 89.
- [10] Raumgruppe: P<sub>2</sub>1/n,  $a = 673.4(2)$ ,  $b = 3147.6(10)$ ,  $c = 842.1(4)$  pm,  $\beta = 97.91(3)$ °,  $V = 1.7694(11) \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $R = 0.061$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51374, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] a) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938; b) R. Appel, M. Halstenberg, F. Knoch, H. Kunze, *ibid.* 115 (1982) 2371; c) B. Bak, N. A. Kristiansen, H. Svanholm, *Acta Chem. Scand. A* 36 (1982) 1; d) R. Appel, F. Knoch, B. Laubach, R. Sievers, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1873; e) G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 443 (1978) 53; f) T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* 40 (1984) 765.
- [12] U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 77.

## Ein makrobicyclisches Wirtmolekül für das Diquat-Dikation\*\*

Von *Billy L. Allwood, Franz H. Kohnke, J. Fraser Stoddart\** und *David J. Williams*

Das makrobicyclische Wirtmolekül **6**<sup>[1]</sup> ist zwar ein beserer Komplexbildner für das Diquat-Dikation als Dibenzo-[30]krone-10 **1**<sup>[2]</sup> und dessen Derivate **2–4**<sup>[3]</sup>, doch ist der Hohlraum von **6** größer als es für den Einschluß von [Diquat]<sup>2+</sup> nötig wäre. Im Hinblick auf die biologische Bedeutung von [Diquat]<sup>2+</sup> sowie seine Anwendung bei Redoxreaktionen und in photochemischen Systemen<sup>[4]</sup> haben wir versucht, ein besseres Wirtmolekül als **6** zu synthetisieren.



Wir berichten 1. über die Synthese<sup>[5]</sup> des makrobicyclischen Wirtmoleküls **7** aus **5**, 2. über <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen in Lösung (Abb. 1, Tabelle 1), die über Kinetik und Thermodynamik der Komplexbildung von **7** mit Diquat-bis(hexafluorophosphat)<sup>[6]</sup> sowie über Konformationsumwandlungen und Austauschprozesse des Komplexes unterrichten (Abb. 2), und 3. über Details der Struktur des freien Liganden **7** und des Komplexes<sup>[5,7]</sup> (Abb. 3 und 4).

Bei Raumtemperatur sind alle Signale von Diquat- und O-Methylenprotonen im 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[8]</sup> von [Diquat-**7**]<sup>2+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> in [D<sub>6</sub>]Aceton sehr breit. Beim Abkühlen wird das Spektrum gut aufgelöst, bis bei –20 °C (Abb. 1) alle acht Bipyridinium-Protonen und zwei Sätze von N-Methylenprotonen im komplexierten [Diquat]<sup>2+</sup> als getrennte Signale zusätzlich zum AB-System der benzylichen Protonen von **7** zu identifizieren sind. Durch Analyse der Temperaturabhängigkeit der Spektren ergaben sich die kinetischen und thermodynamischen Daten in Tabelle 1 für die in Abbildung 2 illustrierten Prozesse: Es wurde angenommen<sup>[9]</sup>, daß die Austauschprozesse bei [Diquat-**7**]<sup>2+</sup> ausschließlich auf einem unimolekularen Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus beruhen<sup>[10]</sup>. Die Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [Diquat-**7**]<sup>2+</sup>

[\*] Dr. J. F. Stoddart, F. H. Kohnke  
Department of Chemistry, The University  
Sheffield S3 7HF (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 und vom Agricultural and Food Research Council in the United Kingdom sowie von der Universität Messina unterstützt. Wir danken Prof. G. Stagno d'Alcontres, Messina, für die Beurlaubung von F. H. K.

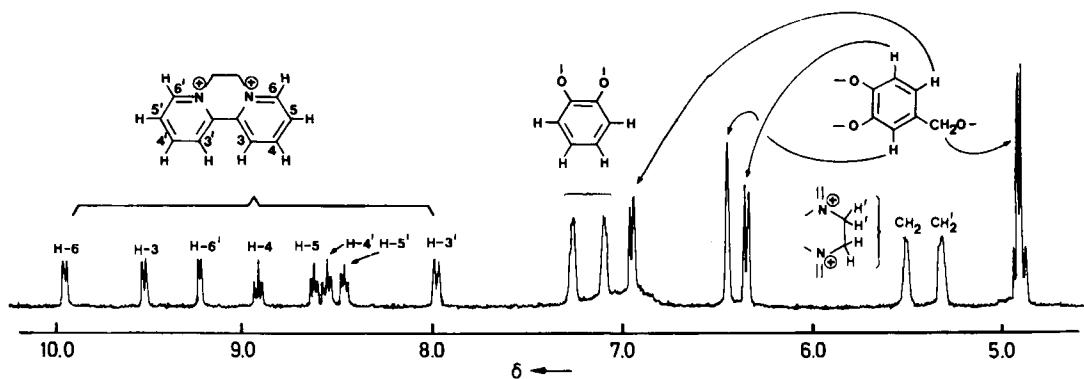


Abb. 1. Teil des 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [Diquat · 7][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> bei -20°C in [D<sub>6</sub>]Aceton [8]. Die Signale der mit gestrichenen und ungestrichenen Ziffern gekennzeichneten Protonen sind willkürlich zugeordnet. Die beiden Sätze von Pyridinium-Protonen sind durch Doppelresonanzexperimente identifiziert worden.

quat · 7][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> kann am besten im Sinne einer 1:1-Komplexbildung interpretiert werden, bei der das Gastmoleköl seine Symmetrie teilweise einbüßt ( $C_{2v} \rightarrow C_s$ ), und zwar innerhalb des dissymmetrischen Hohlraums des Wirts.

Analyse belegt die 1:1-Stöchiometrie für den Komplex in Lösung sowie einen Wert von  $> 9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  für die Stabilitätskonstante<sup>[11]</sup>. 3. Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5,7]</sup> von 7 und [Diquat · 7][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> zeigt (Abb. 3), daß das Wirtmoleköl

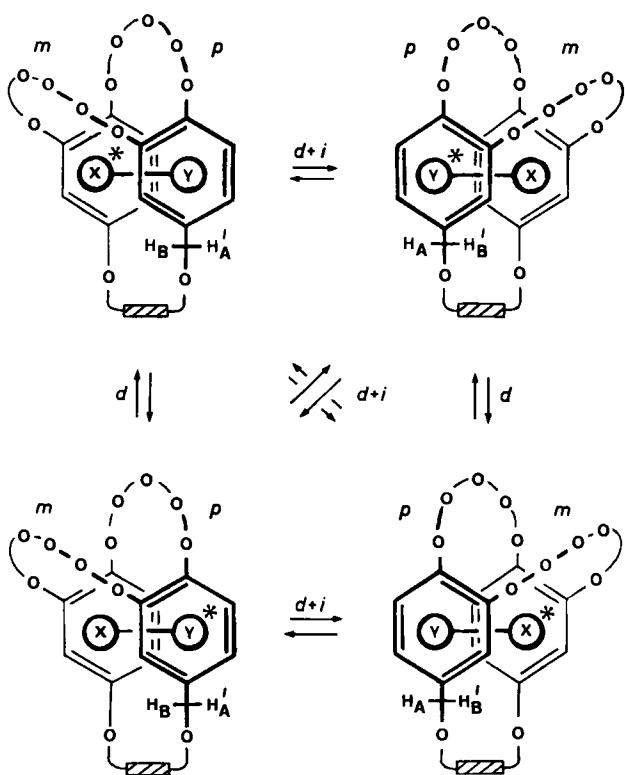


Abb. 2. Austauschprozesse [(d+i) und d] beim Komplex aus [Diquat]<sup>2+</sup> und 7, schematisch. d bedeutet Dissoziation mit Rekombination, i bedeutet Inversion der Konformation von 7 (siehe [c] in Tabelle 1). Wiedergegeben ist der Platzwechsel der benzylischen Protonen (A ≠ B) und der konstitutionell homotopen Protonen (X ≠ Y) des Bipyridiniumsystems (X-Y) von [Diquat]<sup>2+</sup>. m bedeutet meta-, p bedeutet para-Polyetherkette. Das Sternchen bei X oder Y ersetzt den Strich ('').

Diese Interpretation der Vorgänge in Lösung wird durch die folgenden Beobachtungen gestützt: 1. Die degenerierte Konformationsumwandlung, die für das Wirtmoleköl in Abbildung 2 vorgeschlagen ist, kann anhand der chemischen Verschiebungen der benzylischen Protonen bei viel tieferer Temperatur im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des freien Wirts 7 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewiesen werden (Tabelle 1). 2. Im UV-Spektrum von [Diquat · 7][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> in Aceton wird eine Charge-Transfer(CT)-Bande beobachtet; eine quantitative

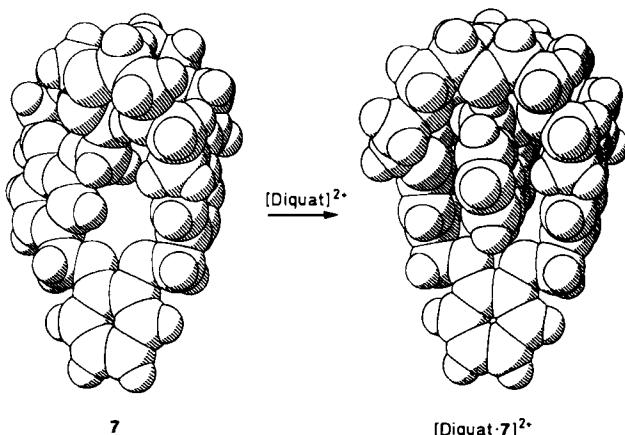


Abb. 3. Konformationsänderung von festem 7 bei der Komplexbildung von [Diquat]<sup>2+</sup> (Kalottenmodelle).

seine Konformation ändert<sup>[11]</sup>, wenn es das Dikation [Diquat]<sup>2+</sup> umhüllt. Eine Folge der Verkürzung der Dietherbrücke in [Diquat · 7]<sup>2+</sup> gegenüber der in [Diquat · 6]<sup>2+</sup><sup>[11]</sup> ist eine bessere Anpassung des Hohlraums im Wirt- an das Gastmoleköl. Dies zeigt sich daran, daß die Fehlordnung der beiden verbrückenden Polyetherketten aufgehoben ist. Wie in [Diquat · 6]<sup>2+</sup> ordnen sich die Diquat-N-Atome und die Brenzcatechin-O-Atome O1, O13, O16 und O28 ungefähr coplanar an (Abb. 4). Es ist nicht charakteristisch, daß die O1-C2-Bindung fast orthogonal zur Ebene der anellierten Benzolringe steht und die N1···O1-Distanz<sup>[12]</sup> (2.89 Å) somit drastisch gegenüber anderen N<sup>+</sup>···O-Abständen in [Diquat · 6]<sup>2+</sup> und [Diquat · 7]<sup>2+</sup> verkürzt ist. Der Abstand N1···O1 ist mit dem normalen N<sup>+</sup>—H···O-Wasserstoffbrücken vergleichbar; er ist sehr viel kürzer als die Abstände in Komplexen mit elektrostatischen Wechselwirkungen dieses Typs. Während der Komplexbildung dreht sich die Ebene eines anellierten Benzolrings von 7 um mehr als 60° gegenüber der des anderen. Der makrocyclische Wirt 7 hat vor der Komplexbildung eine zwar nicht völlig, aber doch weitgehend passende Konformation für die Bindung von [Diquat]<sup>2+</sup>. Um ein noch besser passendes Wirtmoleköl für das Diquat-Dikation zu erhalten, müßte man die beiden zentralen Benzolringe in 7 mit mindestens einer weiteren Brücke verklammern<sup>[13]</sup>.

Tabelle 1. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Daten sowie kinetische und thermodynamische Parameter von 7 und seinem 1:1-Komplex [Diquat·7] $[\text{PF}_6]_2$  [a].

Spezies	Signal von	Änderung [b]	$T_c \pm 3$ [°C]	$\Delta v, \pm 2$ [Hz]	$J_{AB}, \pm 0.5$ [Hz]	$k_c$ [s $^{-1}$ ]	$\Delta G_c^{\ddagger}, \pm 0.3$ [kcal mol $^{-1}$ ]	Prozeß [c]
7 Komplex	CH <sub>2</sub> -Aryl	A/B $\rightarrow$ AB	-59	25 (-59) [a]	9	74	10.6	i
	CH <sub>2</sub> -Aryl	A/B $\rightarrow$ AB	+10	16 (-60)	9	60	14.2	d+i
	H-3/3'	X/Y $\rightarrow$ XY	+35	632 (-60)	—	1400	13.8	d
	H-4/4'	X/Y $\rightarrow$ XY	+20	144 (-60)	—	319	13.8	d
	H-5/5'	X/Y $\rightarrow$ XY	+10	62 (-60)	—	138	13.8	d
	H-6/6'	X/Y $\rightarrow$ XY	+28	304 (-60)	—	675	13.7	d
	CH <sub>2</sub> -N $^+$	A/B $\rightarrow$ AB	+17	82 (-60)	15 [b]	200	13.9	d

[a] Alle Spektren wurden bei 400 MHz auf einem Bruker WH400-Spektrometer mit Me<sub>4</sub>Si als internem Standard aufgenommen. Die Spektren des Komplexes wurden in [D<sub>6</sub>]Aceton erhalten. Die Spektren von 7 in [D<sub>6</sub>]Aceton zeigten beim Abkühlen keine Temperaturabhängigkeit des Signals der benzyllischen Protonen außer einer Verbreiterung; in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bildete sich jedoch unterhalb -59°C ein AB-System, bei dem die Differenz der chemischen Verschiebung der A- und B-Protonen stark von der Temperatur abhängt; unterhalb -90°C nimmt das Signal wieder Singulett-Charakter an. Abkürzungen:  $T_c$ : Koaleszenztemperatur;  $\Delta v$ : Frequenzunterschied der jeweiligen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale;  $\Delta v$  in Klammern (bei 7 wurde  $\Delta v$  durch Extrapolation der unterhalb  $T_c$  erhaltenen  $\nu_A$ - und  $\nu_B$ -Werte bis zu  $T_c$  bestimmt);  $J_{AB}$ : Kopplungskonstante zwischen den benzyllischen Protonen H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub>;  $k_c$ : Austauschgeschwindigkeitskonstante bei  $T_c$ , berechnet nach  $k_c = \pi(\Delta v^2 + 6J_{AB}^2)/(2)^{1/2}$ , wenn die austauschenden Protonen gekoppelt sind, und nach  $k_c = \pi(\Delta v)/(2)^{1/2}$ , wenn die austauschenden Protonen X und Y nicht gekoppelt sind;  $\Delta G_c^{\ddagger}$ : Freie Aktivierungsenergie bei  $T_c$ , nach der Eyring-Gleichung berechnet. [b] X/Y gilt für Systeme mit ungekoppelten Protonen (H-3/3', H-4/4', H-5/5' und H-6/6' in Abb. 1), XY repräsentiert zwei zeitgemittelte Signale. A/B gilt für Systeme mit gekoppelten Protonen (CH<sub>2</sub>-Aryl in Abb. 1), AB repräsentiert zwei zeitgemittelte Signale. Da die verbreiterten Singulets der CH<sub>2</sub>N $^+$ -Protonen bei -60°C ein AA'BB'-System bilden, wurde die Halbwertsbreite mit  $J_{AB}$  gleichgesetzt. [c] i: entartete Konformationsumwandlung von 7, bei der die meta-Polyetherkette durch den makrocyclischen Ring aus der Brücke und der para-Polyetherkette schwingt; d+i und d: die Dissoziation mit Rekombination von [Diquat·7] $^{2+}$  mit bzw. ohne Inversion der Konformation von 7.

Eingegangen am 18. März,  
in veränderter Fassung am 7. Mai 1985 [Z 1228]

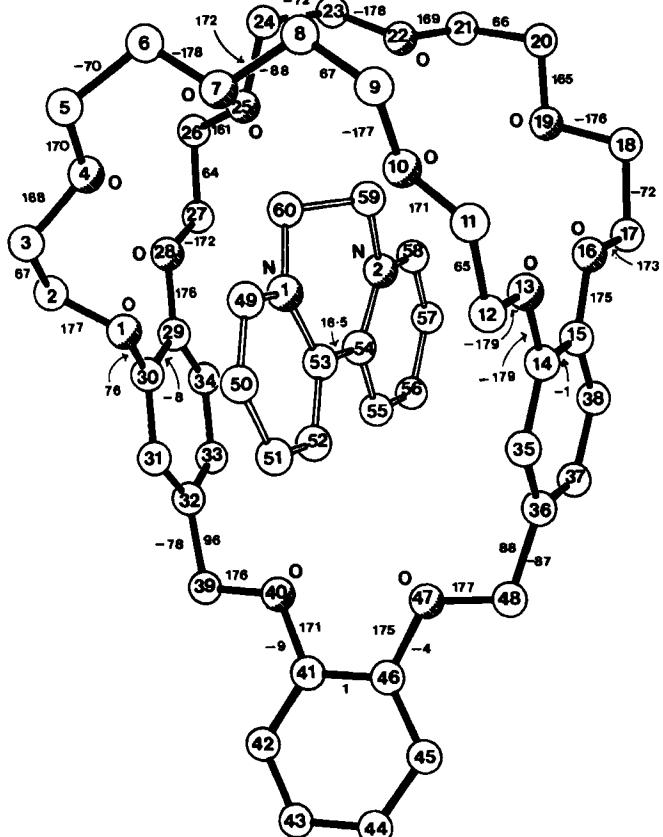


Abb. 4. Struktur von [Diquat·7] $[\text{PF}_6]_2$  im Kristall (Anionen nicht gezeigt). Neben den relevanten CC- und CO-Bindungen sind Torsionswinkel [ $^{\ddagger}$ ] (O-C-C-O und C-O-O-C) der Polyetherketten und der Dietherbrücke angegeben. Ausgewählte Kontaktabstände C···O, H···O [Å] und C-H···O-Winkel [ $^{\circ}$ ], wobei normale trigonale oder tetraedrische Geometrie vorausgesetzt wird: C49···O4 3.20, H49···O4 2.69, 114; C49···O7 3.12, H49···O7 2.25, 150; C49···O10 3.07, H49···O10 2.89, 92; C58···O19 3.16, H58···O19 2.47, 128; C59···O25 3.27, H59···O25 2.63, 124; C60···O4 3.20, H60···O4 2.88, 101; C60···O7 3.24, H60···O7 2.35, 154; C60···O10 3.24, H60···O10 2.78, 109; C60···O25 3.29, H60···O25 2.69, 121. Abstand [Å] zwischen N-Atomen im Gast und phenolischen O-Atomen im Wirt: N1···O1 2.89, N2···O16 3.45. Verdrillungswinkel zwischen den Pyridinumringen im Gast: 17°. Abstand der einander überlappenden Bereiche zwischen den Benzolringen des Wirts: 6.15 Å mit 17° Abweichung von einer parallelen Anordnung der mittleren Ebenen.

- [1] B. L. Allwood, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 311; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, *ibid.* 1985, 314.
- [2] H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1140; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 607.
- [3] F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, B. L. Allwood, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1681; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, *ibid.* 26 (1985) 1685.
- [4] L. A. Summers: *The Bipyridinium Herbicides*, Academic Press, London 1980.
- [5] Experimentelles: Bromierung von 3 [1] (PBr<sub>3</sub>, Benzol) ergab 5 [83%, Fp = 96-97°C,  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 220 MHz):  $\delta$  = 3.67, 3.73, 3.86, 4.13 (32 H, 4  $\times$  m,  $\delta/\delta'$ ,  $\gamma/\gamma'$ ,  $\beta/\beta'$ - bzw.  $\alpha/\alpha'$ -OCH<sub>2</sub>), 4.42 (4 H, s, 2  $\times$  CH<sub>2</sub>Br), 6.75-6.95 (6 H, m, arom. H)]. Umsetzung von 5 (NaH, Tetrahydrofuran) mit Brenzczatechin im Molverhältnis 1:1 führte zu 7 [22%, Fp = 127-128°C,  $^1\text{H}$ -NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 400 MHz):  $\delta$  = 3.60-3.68 (20 H, m,  $\delta/\delta'$ ,  $\gamma/\gamma'$ ,  $\beta$ - oder  $\beta'$ -OCH<sub>2</sub>), 3.70-3.73 (4 H, m,  $\beta$ - oder  $\beta'$ -OCH<sub>2</sub>), 3.81-3.84, 4.13-4.16 (8 H, 2  $\times$  m,  $\alpha/\alpha'$ -OCH<sub>2</sub>), 6.83 (2 H, d,  $J$  = 8 Hz, H-4, 18), 6.87 (2 H, d  $\times$  d,  $J$  = 2.8 Hz, H-3, 19), 7.02 (2 H, d,  $J$  = 2 Hz, H-1, 21), 6.97, 7.12 (4 H, AA'BB'-System, restliche aromatische Protonen)]. Für die Röntgen-Strukturanalyse geeignete Einkristalle von 7 wurden aus einer Lösung von 7 in CHCl<sub>3</sub> durch sehr langsame Dampfdiffusion mit Pentan erhalten. Einkristalle (Fp = 216°C) von [Diquat·7] $[\text{PF}_6]_2$  wurden aus einer Lösung von 7 mg (0.015 mmol) [Diquat] $[\text{PF}_6]_2$  und 10 mg (0.015 mmol) 7 in 0.5 mL Aceton durch Dampfdiffusion mit Petrolether hergestellt. Alle neuen Verbindungen und der 1:1-Komplex ergaben korrekte Elementaranalysen und Spektren.
- [6] C. M. Elliott, E. J. Hershenhart, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7519.
- [7] 7: orthorhomatisch,  $a$  = 9.034(2),  $b$  = 28.871(6),  $c$  = 31.402(9) Å,  $V$  = 8190 Å<sup>3</sup>, Pcab,  $Z$  = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.19 g cm $^{-3}$ . [Diquat·7] $[\text{PF}_6]_2$ : triklin,  $a$  = 12.762(2),  $b$  = 13.176(2),  $c$  = 19.196(5) Å,  $\alpha$  = 106.32(2),  $\beta$  = 95.13(2),  $\gamma$  = 111.74(1)°,  $V$  = 2809 Å<sup>3</sup>, P1,  $Z$  = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.39 g cm $^{-3}$ , Nicolet-R3m-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, Cu $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Beide Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop bis  $R$  = 0.166 ( $R_w$  = 0.166) bzw.  $R$  = 0.082 ( $R_w$  = 0.083) verfeinert; 2693 bzw. 4225 unabhängige beobachtete Reflexe mit  $\theta < 50^\circ$ ,  $|F_0| > 3\sigma(F_0)$ . Der hohe  $R$ -Wert für 7 beruht auf der Fehlordnung der Polyetherketten und der Anwesenheit fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle im Gitter. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Wir danken Dr. B. E. Mann und Dr. C. M. Spencer für die Aufnahme dieser Spektren auf einem Bruker WH 400-Spektrometer.
- [9] Siehe M. R. Johnson, I. O. Sutherland, R. F. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 357.
- [10] F. de Jong, D. N. Reinhoudt, C. J. Smit, R. Huis, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4783; F. de Jong, D. N. Reinhoudt, R. Huis, *ibid.* 1977, 3985; F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *Adv. Phys. Org. Chem.* 17 (1980) 279.
- [11]  $K_a > 9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  entspricht einer freien Energie der Komplexbildung von > 8.1 kcal/mol. Der Vergleich mit dem gefundenen Wert von 13.8 kcal/mol (Tabelle 1) für die Aktivierungsenergie der Dissoziation des Kom-

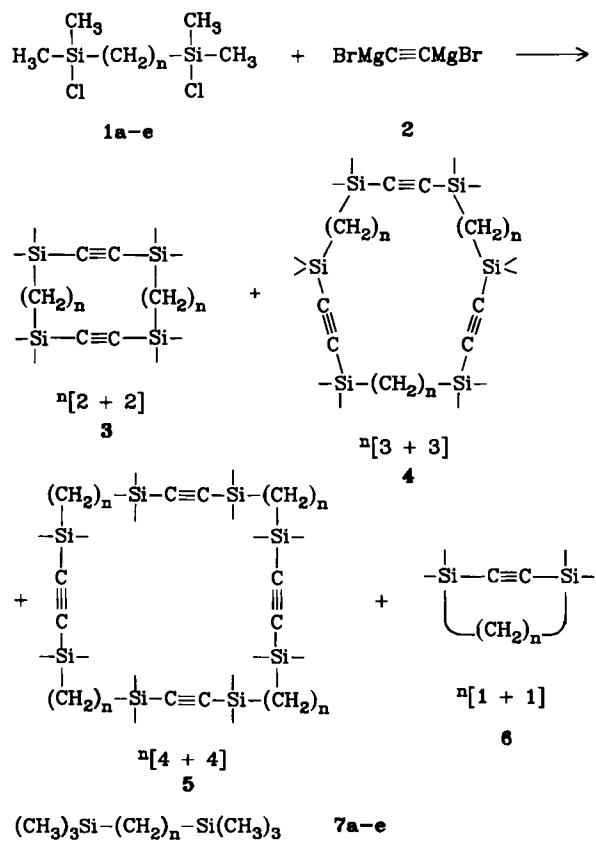
- plexes legt nahe, daß die Assoziation des Komplexes nicht diffusionskontrolliert ist. Eine Aktivierungsenergie für die Assoziation von bis zu 5,7 kcal/mol zeigt einen etwas langsameren Rekombinationsprozeß an, der vermutlich eine energieverbrauchende Konformationsänderung von 7 vor der Komplexbildung erfordert.
- [12] Der Winkel zwischen dem N1...O1-Vektor und der C30-O1-C2-Ebene beträgt 21°. Dies ist mit einer Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen N1 und einem einsamen Elektronenpaar an O1 konsistent.
- [13] Der Vergleich von  $K_a = 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  für [Diquat·6]<sup>2+</sup> (vgl. [1]) und  $K_a > 9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  für [Diquat·7]<sup>2+</sup> zeigt, daß die Verkürzung der Dietherbrücke in 7 zwar die Stabilität des Komplexes erhöht hat, doch die Frage der Versteifung des Wirthohlräums noch immer gestellt werden muß.

## Neue Silacycloalkine mit bis zu vier 1,4-Disila-2-alkin-Einheiten im Ring\*\*

Von Else Kloster-Jensen\* und Gudveig Aamdal Eliassen

Beim Ersatz von C durch Si in  $\alpha, \alpha'$ -Stellung zur C≡C-Bindung von 3,3,n,n-Tetramethylcycloalkinen ist folgendes zu bedenken: der größere Raumanspruch der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe, die größere Länge der Si-C-Bindung und die kleinere Kraftkonstante für die Deformation des C-Si-C-Winkels. Demnach sollten solche Disilacycloalkine (Gliederzahl < 8) stabiler als die entsprechenden Cycloalkine sein. Wir haben nun niedriggliedrige Disilacycloalkine synthetisiert, um die minimal mögliche Gliederzahl zu ermitteln.

Die Synthesen von winkelgespannten Cycloalkinen<sup>[1]</sup> beruhen alle auf der Einführung der Dreifachbindung in das fertige Ringsystem und lassen sich auf 1,4-Disila-2-cycloal-



Schema 1. a, n = 1; b, n = 2; c, n = 3; d, n = 4; e, n = 0.

[\*] Lektor Dr. E. Kloster-Jensen, G. A. Eliassen  
Chemisches Institut der Universität  
Postfach 1033, Blindern, N-0315 Oslo 3 (Norwegen)

[\*\*] E. K.-J. dankt Professor W. Lütke (Göttingen) für anregende Diskussionen und Dr. D. Grace (Oslo) für die NMR-Spektren.

rine nicht übertragen. Als Alternative bietet sich die doppelte Kupplung eines Acetylens mit einem an beiden Enden reagierenden  $\alpha, \omega$ -Disilylethan genügender Kettenlänge an.

In Analogie zur Synthese von 3,3,8,8-Tetramethylcyclooctin<sup>[1,2]</sup>, dem kleinsten beständigen<sup>[3]</sup> Cycloalkin, wurde 2,7-Dichlor-2,6-dimethyl-2,7-disilaoctan **1d**<sup>[4]</sup> mit Bis(brommagnesium)acetylid **2** umgesetzt (Schema 1). Das aus einem Paar von Reaktanten gebildete 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disila-2-cyclooctin <sup>4</sup>[1+1]<sup>[5]</sup> **6d** konnte jedoch nur in sehr geringer Menge isoliert und durch sein Massenspektrum ( $m/z$  196 ( $M^+$ )) identifiziert werden. Hauptsächlich entstand das aus zwei Paar Reaktanten gebildete <sup>4</sup>[2+2] **3d** (Schema 1).

Wir haben ferner die Ringbildungstendenz in Abhängigkeit von der Kettenlänge von **1** untersucht ( $n = 0-3$ ). Hierbei konnten cyclische Produkte aus einer unterschiedlichen Anzahl von gekuppelten Reaktanten-Paaren isoliert werden. 2,6-Dichlor-2,6-dimethyl-2,6-disilahexan **1c**<sup>[4]</sup> ergab jedoch ähnlich wie **1d** neben Spuren von massenspektroskopisch nachgewiesenem 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disila-2-cycloheptin <sup>3</sup>[1+1] **6c** ( $m/z$  182 ( $M^+$ )) überwiegend das aus zwei Reaktanten-Paaren gebildete <sup>3</sup>[2+2] **3c**. Dagegen lieferte **1b**<sup>[4]</sup> sowohl <sup>2</sup>[2+2] **3b** als auch <sup>2</sup>[3+3] **4b** und sehr wenig <sup>2</sup>[4+4] **5b**. Analog entstanden aus **1a**<sup>[4]</sup> die Produkte <sup>2</sup>[2+2] **3a**<sup>[6]</sup>, <sup>2</sup>[3+3] **4a** und <sup>2</sup>[4+4] **5a**.

Aus dem endständigen Glied der 1-Reihe, 2,3-Dichlor-2,3-dimethyl-2,3-disilabutan<sup>[4]</sup> **1e** ( $n = 0$ ), bildete sich erwartungsgemäß das zu 1,5-Cyclooctadiin<sup>[7]</sup> analoge Octamethyl-1,2,5,6-tetrasila-3,7-cyclooctadiin <sup>2</sup>[2+2] **3e**, ferner <sup>2</sup>[3+3] **4e**. Diese beiden Verbindungen wurden kürzlich von Sakurai et al.<sup>[8]</sup> auf anderem Wege synthetisiert. Die von uns dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die hier beschriebenen Silacycloalkine sind gut kristallisierende, durch Sublimation isolierbare Festkörper; sie wurden massenspektrometrisch rein erhalten. Sie sind luftstabil und lassen sich unzersetzt gaschromatographisch trennen. Ein öliger Rückstand, der einen beträchtlichen Anteil der Rohprodukte ausmachte, ließ sich nicht weiter analysieren<sup>[14]</sup>.

Die IR-Spektren der isolierten Silacycloalkine sind einander sehr ähnlich und zeigen die für die hochsymmetrischen Verbindungen charakteristischen Banden. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von <sup>2</sup>[2+2] **3a-d** (Tabelle 2) sind einander ebenfalls sehr ähnlich und stehen mit der angegebenen Struktur in Einklang (3e<sup>[8a]</sup>). Eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[9a]</sup> von <sup>2</sup>[2+2] **3e** bestätigte den Befund von Sakurai et al.<sup>[8a]</sup>, daß der Ring wie in 1,5-Cyclooctadiin<sup>[7]</sup> planar ist. Das homologe <sup>2</sup>[2+2] **3a** nimmt bei -133°C eine Cyclohexan-analoge Konformation an; dabei liegen im selben Kristall sowohl „Sessel“- als auch „Boot“-Form

Tabelle 1. Synthetisierte Silacycloalkine vom Typ <sup>2</sup>[m+m] [5]. Arbeitsvorschrift siehe [14].

	<sup>2</sup> [1+1] Fp [°C]	<sup>2</sup> [2+2] Fp [°C]	<sup>2</sup> [3+3] Fp [°C]	<sup>2</sup> [4+4] Fp [°C]	$\Sigma$ Ausb. [%]
n = 4	<b>6d</b> (Spuren)	<b>3d</b> 86-87			15
n = 3	<b>6c</b> (Spuren)	<b>3c</b> 162-162.5			35
n = 2		<b>3b</b> 122-123	<b>4b</b> 153-154	<b>5b</b> 135-137	25
n = 1		<b>3a</b> 103-104	<b>4a</b> 107-108	<b>5a</b> 118-119	15
n = 0		<b>3e</b> 139	<b>4e</b> 146-147		5
			(139 [8a])	(146-147 [8c])	