

Die Strukturen von **8** und **9** wurden aufgrund der Spektren zugeordnet (Tabelle 1). Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Siebenring-Protonen von **8** liegen sehr nahe bei denen von 5-Benzocycloheptenon („Benzocycloheptenon“)^[4] und die der Phenalenon-Protonen fast im gleichen Bereich wie diejenigen von **5**; 1-H und 7-H von **8** sind durch den entschirmenden Einfluß der Carbonylgruppen zu tieferem Feld verschoben (Abb. 1, oben). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** entspricht bis auf leichte Verschiebungen zu tieferem Feld dem Spektrum von **8**. Die Kopplungskonstanten $J(8\text{-H}, 9\text{-H})$ von **8** und **9** deuten an, daß die Bindungen im Cycloheptatrienon(Tropen)-Teil weniger alternieren als in 5-Benzocycloheptenonen.

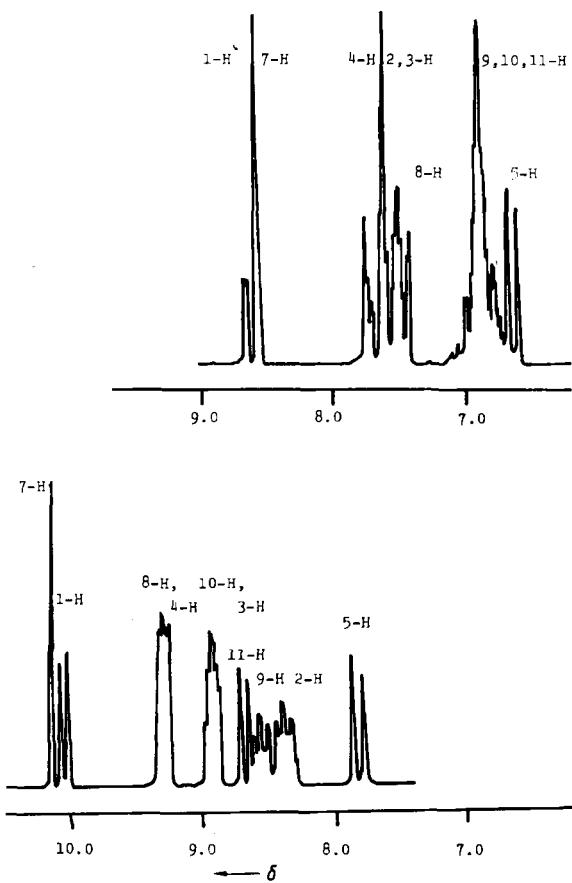


Abb. 1. Oben: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Chinons Cyclohepta[α]phenalen-6,12-dion **8** (CDCl_3 , 90 MHz, δ -Werte); unten: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dikations 6,12-Dihydroxycyclohepta[α]phenalendium **10** (conc. D_2SO_4 , 200 MHz, δ -Werte).

Die Reduktionspotentiale der beiden Chinone **8** und **9** betragen $^1E_{1/2} = -1.05$, $^2E_{1/2} = -1.44$ bzw. $^1E_{1/2} = -0.90$, $^2E_{1/2} = -1.37$ V (vs. SCE)^[5]. Diese Werte ähneln denen von Anthrachinonen^[1].

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **8** und **9** in conc. D_2SO_4 geht die Bildung der Dikationen **10** (Abb. 1, unten) bzw. **11** hervor. Die Verschiebung der Signale der Siebenring-Protonen ($\Delta\delta = 1.83$ ppm) und der anderen Protonen ($\Delta\delta = 1.35$ ppm) beim Übergang von **8** zu **10** ist größer als beim entsprechenden Hydroxytropylium-Ion ($\Delta\delta = 1.50$ ppm) bzw. Hydroxyphenalenium-Ion ($\Delta\delta = 1.00$ ppm)^[6]. Dies wird auf die Diatropie der Dikationen zurückgeführt, denn bei den entsprechenden $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ -Werten dieser Verbindungen wurden nur kleine Unterschiede beobachtet.

Aus diesen Befunden wird geschlossen, daß die Chinone **8** und **9** formal aus einer Tropen- und einer Phenalenon-

gruppierung zusammengesetzt sind, daß aber die Dikationen **10** bzw. **11** nicht einfach als Kombination von Hydroxytropylium- und Hydroxyphenalenium-Ionen angesehen werden dürfen, sondern daß es sich im Gegensatz zu den Erwartungen um neue diatropie Dikationen handelt.

Eingegangen am 18. März,
in veränderter Fassung am 12. Juni 1985 [Z 1232]

- [1] S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Quinoid Compounds, Vol. 1*, Wiley-Interscience, New York 1974, S. 737, 857.
- [2] B. H. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; J. P. Gastmans, D. F. Gastmans, M. H. Mendes Ferrez, *Tetrahedron* 33 (1977) 2205.
- [3] S. Kuroda, T. Asao, *Tetrahedron Lett.* 1977, 289.
- [4] E. W. Collinton, G. Jones, *Chem. Commun.* 1968, 958; *J. Chem. Soc. C* 1969, 2656; D. J. Bertelli, J. T. Gerg, J. M. Herberlin, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 107.
- [5] Wir danken Prof. Dr. M. Oda, Osaka University, für die Messung der Reduktionspotentiale der Chinone.
- [6] H. Prinzbach, V. Freudenberger, U. Scheidegger, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1087.

Cyclodextrine als Liganden zur Koordination von Übergangsmetallkomplexen in der zweiten Sphäre; Röntgen-Strukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \alpha\text{-cyclodextrin}][\text{PF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{**}$

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

Übergangsmetallkomplexe können in unpolaren Lösungsmitteln von makrocyclischen Kronenethern in der zweiten Sphäre koordiniert werden^[1]; dieser Befund veranlaßte uns zu prüfen, ob in wäßrigen Medien Cyclodextrine (CDs)^[2] als Liganden zweiter Sphäre fungieren können^[3]. Wir fanden, daß Cyclodextrine mit einer Reihe von Übergangsmetallkomplexen in Wasser stabile Addukte bilden^[4]. Hier berichten wir über $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen der 1:1-Addukte **1** und **2** zwischen α -Cyclodextrin (α -CD) und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{L}_2][\text{PF}_6]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien, L}_2 = (\text{NH}_3)_2, \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) sowie über die Struktur des kristallinen Hydrats von **1**.

$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \alpha\text{-CD}][\text{PF}_6]$ **1**
 $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{en}) \cdot \alpha\text{-CD}][\text{PF}_6]$ **2**

$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$ löst sich in Wasser sowohl in Gegenwart von α - als auch von β -CD. Zugabe von einem Äquivalent des Rh-Komplexes zu einer Lösung von α -CD in D_2O bewirkt eine signifikante Verschiebung des $^1\text{H-NMR}$ -Signals von H3 und H5 des α -CDs zu höherer (z. B. 20.8 Hz bei 250 MHz und 0.021 mol kg^{-1} (D_2O)) bzw. niedrigerer Frequenz; diese zwölf Protonen befinden sich innerhalb des α -CD-Hohlraums. Die Assoziationskonstante K_a für die Adduktbildung konnte nicht bestimmt werden, da der Rh-Komplex langsam hydrolysiert^[5]. Trotz der Instabilität des Addukts ließen sich jedoch Einkristalle des Hexahydrats von **1** erhalten^[6].

* 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 dem Science and Engineering Research Council in the United Kingdom unterstützt. Einige der Ergebnisse, über die hier berichtet wird, wurden auf einer Tagung der Carbohydrate Group der Royal Society of Chemistry im April 1985 in Bristol, England, vorgetragen.

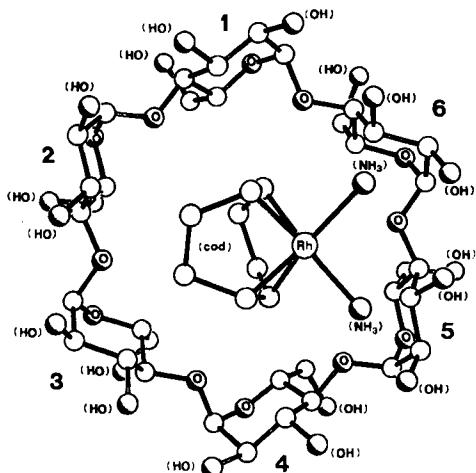


Abb. 1. Aufsicht der Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \alpha\text{-CD}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Kristall von $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die α -D-Glucopyranosid-Einheiten sind entgegen dem Uhrzeigersinn von 1 bis 6 nummeriert.

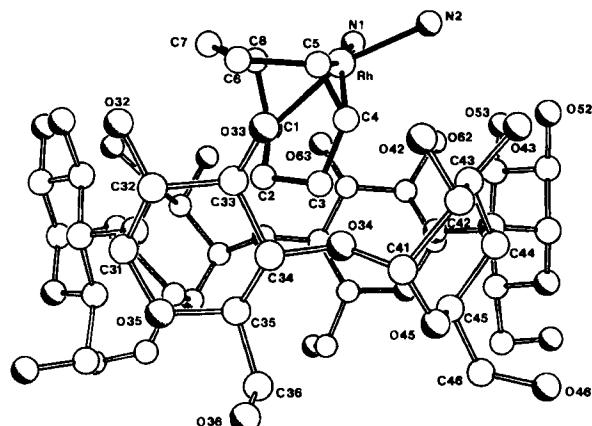


Abb. 2. Seitenansicht der Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \alpha\text{-CD}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Kristall von $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die cod-Numerierung entspricht nicht den IUPAC-Regeln.

Die Röntgen-Strukturanalyse von $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[7] (Abb. 1 und 2) ergab, daß der cod-Ligand fast genau über dem Zentrum des α -CD-Hohlraums positioniert ist und eine Wannenkonformation mit pseudo-C₆-Symmetrie einnimmt. Eine der beiden Ethylengruppen ragt in den α -CD-Käfig hinein (Abb. 2); C2 und C3 befinden sich 0.88 bzw. 1.08 Å unterhalb der besten Ebene durch die O-Atome der zwölf sekundären OH-Gruppen. Die olefinischen C-Atome C1 und C4 liegen 0.22 bzw. 0.21 Å oberhalb dieser Ebene, aber noch deutlich unterhalb der durch die H-Atome der betreffenden OH-Gruppen. Die beiden NH_3 -Liganden an den Rh-Atomen weisen vom α -CD weg; sie nehmen eine Position über den beiden α -D-Glucopyranosid-Einheiten 5 und 6 (Abb. 1) ein. Vier N···O-Kontakte sind kürzer als 3.5 Å (N1-O62 3.46, N1-O63 3.25, N2-O52 3.31, N2-O53 3.24 Å)^[8,9].

Der zu 1 analoge Ethylenediamin(en)-Komplex 2 ist in wässriger Lösung stabil. Im ¹H-NMR-Spektrum von 2 in D_2O ^[10] sind die Signale von H₂, H₃ und H₄ von α -CD zu höheren Frequenzen verschoben (H₃ z. B. um 21.1 Hz bei 250 MHz und 0.017 mol kg⁻¹ (D_2O))^[11], das Signal von H₅ zu niedrigeren. K_a wurde zu $520 \pm 80 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}$ bestimmt (quantitative ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des 1:1-Adduktes anhand des Signals von H₃ im Konzentrationsbereich zwischen 0.002 und 0.017 mol kg⁻¹)^[12].

Eingegangen am 28. Mai 1985 [Z 1314]

- [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, D. F. Lewis, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 607; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 235; D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 96 (1984) 804 bzw. 23 (1984) 821; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *Isr. J. Chem.* 25 (1985) 15.

- [2] a) J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol (Hrsg.): *Inclusion Compounds*, Academic Press, London 1984; b) Übersichten: W. Saenger in [2a], Vol. 2, S. 231; *Angew. Chem.* 92 (1980) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 344; J. Szejtli in [2a], Vol. 3, S. 331; R. J. Bergeron in [2a], Vol. 3, S. 391; I. Tabushi in [2a], Vol. 3, S. 445; R. Breslow in [2a], Vol. 3, S. 473.

- [3] Ferrocen und einige Derivate bilden mit β -CD in Me_2NCHO , Me_2SO und $\text{Me}_2\text{SO}/\text{H}_2\text{O}$ stabile Addukte: B. Siegel, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6869; M. F. Czarniecki, R. Breslow, *ibid.* 100 (1978) 7771; R. Breslow, M. F. Czarniecki, J. Emert, H. Hamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 762; R. Breslow, G. Trainor, A. Ueno, *ibid.* 105 (1983) 2739; A. Ueno, F. Moriwaki, T. Osa, F. Hamada, K. Murai, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 899. Herstellung und Eigenschaften kristalliner α -, β - und γ -CD-Ferrocen-Addukte: A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 645. Rotaxane aus α - und β -CD und μ (α , ω -Diaminoalkan)-bis(chlorobis(ethylendiamin)cobalt(III)): H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1303; H. Ogino, K. Ohata, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3312.

- [4] Beispielsweise bilden die beiden Verbindungen $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{NH}_3] \cdot [\text{PF}_6]$ und $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot [\text{PF}_6]$ (Cp = Cyclopentadien) 1:1-Addukte mit α - und β -CD. J. F. Stoddart et al., unveröffentlicht.

- [5] Der pH-Wert der D_2O -Lösung steigt langsam mit dem $\text{NH}_3\text{-D}_2\text{O}$ -Austausch in der ersten Koordinationssphäre. Die Labilität der NH_3 -Liganden in $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2] \cdot [\text{PF}_6]$ ist bekannt: H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 97 (1985) 124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 135.

- [6] *Arbeitsvorschrift*: $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 80 mg (0.20 mmol) $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2] \cdot [\text{PF}_6]$ wurden in 1 mL H_2O , das 240 mg (0.25 mmol) α -CD enthielt, unter geringem Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen bildete sich zuerst ein weißer, dann ein gelber, feinkristalliner Niederschlag. Beim Erwärmen lösten sich die gelben Kristalle, nicht jedoch die weißen, die abfiltriert wurden. Durch sehr langsames Abkühlen der Lösung (6 h) entstanden wenige, für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete gelbe Kristalle ($\text{Fp} > 200^\circ\text{C}$ (Zers.)).

- [7] $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $P_{2,2,2}$, $a = 14.035(4)$, $b = 19.517(6)$, $c = 23.803(6)$ Å, $V = 6520$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{her}} = 1.5 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}_\alpha) = 34 \text{ cm}^{-1}$, 4015 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$, $\theta \leq 58^\circ$, $R = 0.086$, $R_w = 0.077$. Nicolet R3m-Diffraktometer, ω -Scan. Empirische Absorptionskorrektur, Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung. 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.

- [8] Bemerkenswert ist eine N—H···F-Wechselwirkung (3.07 Å) zwischen N1 und einem der F-Atome des PF_6^- -Gegenions.

- [9] Es gibt ein ausgedehntes Netzwerk von Wasserstoffbrücken, einige zwischen α -CD- und H_2O -Molekülen, andere zwischen α -CD. Die Formel $1 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ besagt lediglich, daß sechs H_2O -Moleküle im asymmetrischen hydratisierten Addukt vorliegen. Es werden jedoch sieben Positionen von den sechs H_2O -Molekülen besetzt, fünf mit 100 und zwei mit 50% Wahrscheinlichkeit.

- [10] Die vier Ethylen-Protonen des en-Liganden von 2 ergeben ein AA'BB'-System im Bereich $\delta = 2.64$ –2.78, was auf die anisochrone Natur der enantiotopen CH_2 -Protonen in der chiralen Umgebung von α -CD zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu ergeben die gleichen Protonen von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{en}) \cdot \beta\text{-CD}] \cdot [\text{PF}_6]$ in D_2O im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett.

- [11] Im ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{en}) \cdot \beta\text{-CD}] \cdot [\text{PF}_6]$ in D_2O ist das H3-Signal gegenüber dem entsprechenden von freiem β -CD zu niedrigerer Frequenz verschoben.

- [12] Die Änderung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Konzentration x [mol kg⁻¹ (D_2O)] des 1:1-Addukts 2 läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\Delta = \Delta_0 - (\Delta/x)^{1/2} \cdot (\Delta_0/K_a)^{1/2}$$

Δ ist die Differenz der chemischen Verschiebung von H3 in einer Lösung des 1:1-Addukts (im Gleichgewicht) und der von H3 in freiem α -CD. Δ_0 ist die Differenz zwischen dem Grenzwert für die chemische Verschiebung des 1:1-Addukts (vollständige Bildung vorausgesetzt) und der von H3 in freiem α -CD. Eine Auftragung von Δ gegen $(\Delta/x)^{1/2}$ ergibt eine Gerade, aus deren Steigung $-(\Delta_0/K_a)^{1/2}$ sich K_a errechnet: der Schnittpunkt mit der Ordinate ergibt Δ_0 (29.7 Hz).