

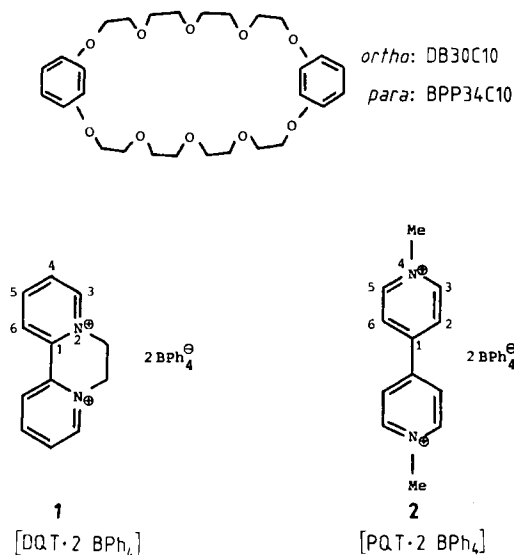
Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52610, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] a) T. J. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5901; *ibid.* 107 (1985) 4453; b) E. M. Kober, D. L. Lichtenberger, *ibid.* 107 (1985) 7199; c) W. C. Troglor, *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 424.
- [10] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984; c) H. Block, H. Muller, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4365.
- [11] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley-Interscience, New York 1982.

Nicht-kovalente bindende Wechselwirkungen zwischen Tetraphenylborat-Anionen und Paraquat- oder Diquat-Dikationen**

Von Gwilym J. Moody, Richard K. Owusu, Alexandra M. Z. Slawin, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart*, J. D. Ronald Thomas und David J. Williams

Die kürzlich gemachte Beobachtung^[1], daß Dibenzo[30]kron-10 (DB30C10) mit Diquat DQT²⁺, aber nicht mit Paraquat PQT²⁺ Komplexe bildet^[2], hatte die Entwicklung einer ionensensitiven Elektrode für Diquat ermöglicht^[3]. Der Sensor, der mit 2-Nitrophenyl(phenyl)ether als Weichmacher und Solvensvermittler in einer PVC-Matrixmembran eingesetzt wird, basiert auf einer Mischung von DB30C10 mit Diquat-bis(tetraphenylborat) 1. Durch den neutralen Kronenetherliganden wird die Sensorqualität



von 1 verbessert. Vor kurzem fanden wir, daß BPP34C10, ein Konstitutionsisomer von DB30C10 mit 1,4-verknüpften Benzolringen („Bisparaphenyl[34]kron-10“), sowohl mit PQT²⁺ als auch mit DQT²⁺ Komplexe bildet^[4]. Überraschenderweise ist die auf 2 basierende PQT²⁺-Elektrode jedoch besser, wenn BPP34C10 nicht zugegen ist^[3]. Aus

[*] Dr. J. F. Stoddart, Dr. N. Spencer
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. J. D. R. Thomas, Dr. G. J. Moody, Dr. R. K. Owusu
Department of Applied Chemistry, PO Box 13, UWIST
Cardiff CF1 3XF (Großbritannien)

Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering und vom Agricultural and Food Research Council in the United Kingdom gefördert. Wir danken dem Leverhulme Trust für ein Forschungstipendium für J. F. S.

Lösungen von 2 können orangefarbene Membranen erhalten werden^[5]. Dieser Befund ließ uns vermuten, daß zwischen BPh₄⁻ und PQT²⁺ in 2 eine π - π -Charge-Transfer-Wechselwirkung vom Donor/Acceptor-Typ^[6] vorliegt – zusätzlich zu den stärkeren anziehenden Wechselwirkungen bei der Ionenpaarbildung^[7] und den schwächeren stabilisierenden Kräften, die aus dispersiven und aus van-der-Waals-Wechselwirkungen resultieren^[8]. Wir konnten diese Hypothese anhand der Röntgenstrukturanalyse^[9] eines roten Einkristalls^[10] von 2 bestätigen.

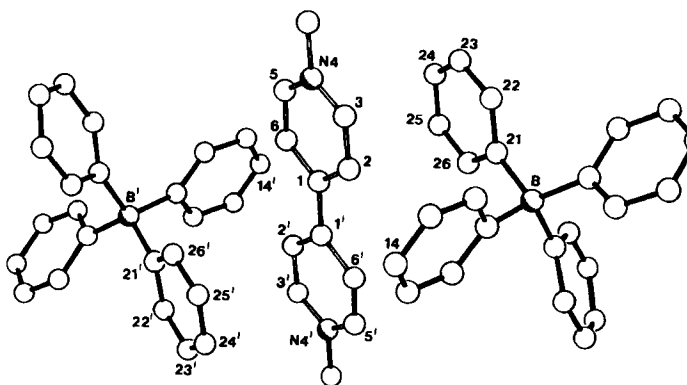


Abb. 1. Struktur von Paraquat-bis(tetraphenylborat) [PQT·2 BPh₄] 2 im Kristall [9].

Im Kristall ist das planare Dikation Paraquat sandwichartig zwischen zwei Tetraphenylborat-Ionen eingebettet (Abb. 1). Diese stehen über ein kristallographisches Symmetriezentrum in der Mitte der C1–C1'-Bindung miteinander in Beziehung. Ein Phenylring jedes Anions ist nahezu parallel zu jeweils einem der Pyridiniumringe von PQT²⁺ angeordnet (die Neigung zwischen den Hauptebenen beträgt 10°) und überlappt diesen teilweise (Abb. 2).

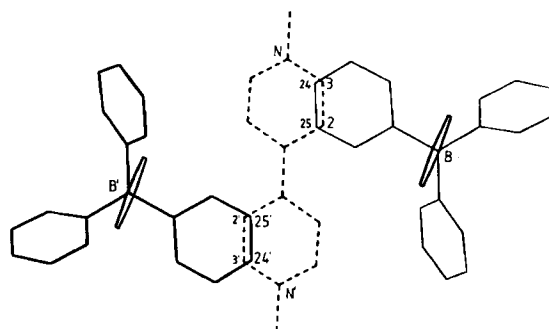


Abb. 2. Überlappung zwischen den Pyridiniumringen des Dikations PQT²⁺ (unterbrochene Linien) und jeweils einem Phenylring der Anionen BPh₄⁻ (durchgezogene Linien) von 2, schematisch.

Im Bereich der Ringüberlappung betragen die Abstände von C24 und C25 zur Ebene des Pyridiniumrings jeweils 3.38 Å und die von C2 und C3 zur Ebene des Phenylrings jeweils 3.27 Å. Diese Kontakte stehen in Einklang^[11] mit π - π -Charge-Transfer-Wechselwirkungen, die sowohl in Lösung^[5] als auch im festen Zustand die Farbe hervorrufen. Neben der sandwichartigen Lage des Dikations Paraquat zwischen zwei Anionen zeigt das Kalottenmodell (Abb. 3) zusätzliche Kante-auf-Fläche-Wechselwirkungen zwischen dem Dikation und den benachbarten Phenylringen der Anionen. Diese T-förmigen Anordnungen der π -elektronenarmen Pyridiniumringe und der π -elektronenreichen Phenylringe sind – in Kombination mit einem Centroid-Centroid-Abstand von 5.0 Å und einer Neigung der entsprechenden

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten (δ- und Δδ-Werte) von **1** und **2** sowie von Vergleichsverbindungen in [D₆]Aceton [a].

	H-6	H-5	H-4	H-3	⁹ NCH ₂	H-3,5	H-2,6	⁹ NMe	ortho	meta	para
<i>n</i> Bu ₄ N BPh ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	7.27	6.91	6.77
[PQT·2 PF ₆]	—	—	—	—	—	9.36	8.83	4.73	—	—	—
2 [PQT·2 BPh ₄]	—	—	—	—	—	9.03	8.43	4.58	7.34	6.90	6.74
						(-0.33)	(-0.40)	(-0.15)	(+0.07)	(-0.01)	(-0.03)
[DQT·2 PF ₆]	9.23	9.09	8.59	9.49	5.69	—	—	—	—	—	—
1 [DQT·2 BPh ₄]	8.86	8.86	8.36	9.06	5.31	—	—	—	7.34	6.91	6.76
	(-0.37)	(-0.23)	(-0.23)	(-0.43)	(-0.38)				(+0.07)	(0.00)	(-0.01)

[a] Die Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker-AM250-Spektrometer aufgenommen. Als Referenz diente CD₂HCOCD₂H in CD₃COCD₃. Die Δδ-Werte (bezogen auf 0.013 M Lösungen) zeigen die Verschiebungen bezogen auf den jeweiligen Standard (*n*Bu₄NBPh₄, [PQT·2 PF₆] oder [DQT·2 PF₆]). Die Δδ-Werte für **2** entsprechen der untersten Grenze, da das Salz schon während der Aufnahme der Spektren im NMR-Röhrchen auskristallisiert (siehe [10] und [16]).

Vektoren gegenüber der Normalen der Phenylringe von jeweils 4° – charakteristisch für die energetisch günstigste Geometrie für zwei miteinander wechselwirkende aromatische Ringe^[11–14].

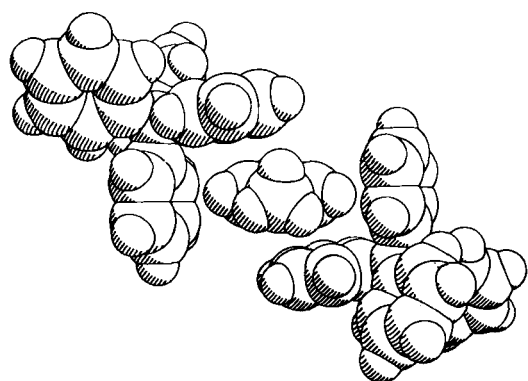


Abb. 3. Kalottenmodell der Struktur von Paraquat-bis(tetraphenylborat) **2**. Aus dem Modell gehen sowohl die Fläche-auf-Fläche- als auch die Kante-auf-Fläche-Wechselwirkungen zwischen den Pyridiniumringen und den Phenylringen der Anionen hervor.

In Tabelle 1 sind ¹H-NMR-Daten von **1**, **2** und Vergleichsverbindungen aufgeführt. Sie zeigen, daß die enge Assoziation zwischen PQT²⁺- und BPh₄⁻-Ionen in festem **2** auch in Acetonlösung erhalten bleibt^[15]. Vermutlich liegt sowohl in Lösung als auch im festen Zustand ein hochstrukturierter, ternärer Komplex aus einem Dikation und zwei Anionen vor^[16]. Die Hochfeldverschiebung von H-3,5 und H-2,6 (Δδ = -0.33 bzw. -0.40 ppm) in PQT²⁺ ist damit vereinbar, daß sich jeder Pyridiniumring im paratropen Bereich eines parallel und eines senkrecht angeordneten Phenylrings von BPh₄⁻ befindet (vgl. Abb. 2 und 3). Diese Hochfeldverschiebungen gehen mit einer geringfügigen Tieffeldverschiebung der *ortho*-Protonen der Anionen einher; diese spiegelt die Diatropie des eingeschlossenen Dikations wider. Die ähnlichen Δδ-Werte bei **1** legen nahe, daß dieser ternäre Komplex^[16] in Lösung ebenfalls hochstrukturiert ist.

Als eine Konsequenz dieser Ergebnisse bietet sich eine neue Generation makrocyclischer dianionischer Rezeptoren und Sensoren mit zwei Tetraarylborat-Resten an^[17].

Eingegangen am 20. März,
veränderte Fassung am 15. Juni 1987 [Z 2151]

- [1] H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 607.
[2] Dies gilt für CH₂Cl₂-Lösungen [1]. Mischt man äquimolare Mengen von [PQT·2 PF₆] und DB30C10 in Aceton, wird eine schwache Orangefärbung beobachtet, die eine schwache Charge-Transfer-Wechselwirkung anzeigt.

- [3] G. J. Moody, R. K. Owusu, J. D. R. Thomas, *Analyst (London)* 112 (1987) 121.
[4] B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1064.
[5] Die UV-Spektren von **1** ([DQT·2 BPh₄]) und **2** ([PQT·2 BPh₄]) in Aceton enthalten sehr breite Banden, die bis über λ = 500 nm hinausreichen. Für **1** sind zwei Schultern bei λ = 380 und 480 nm zu identifizieren; **2** zeigt nur eine Schulter bei λ = 360 nm. Da weder [DQT·2 PF₆] oder [PQT·2 PF₆] noch *n*Bu₄NBPh₄ im sichtbaren Bereich absorbieren, können diese Absorptionen Charge-Transfer-Wechselwirkungen zugeschrieben werden (R. Foster: *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London 1969).
[6] C. J. Bender, *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 475.
[7] Eine Ionenpaar-Komplexierung mit Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen PQT²⁺ und anorganischen Anionen ist bekannt (L. A. Summers: *The Bipyridinium Herbicides*, Academic Press, New York 1980, S. 116). Eine Ionenpaar-Komplexierung zwischen großen metallorganischen Kationen und großen organischen Anionen ist ebenfalls bekannt (neues Beispiel: S. Tachiyashiki, H. Yamatera, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3209).
[8] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 811; M. Meot-Ner (Mautner), *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 186.
[9] **2**: monoklin, *a* = 9.925(2), *b* = 14.734(3), *c* = 17.487(5) Å, β = 93.85(2)°, *V* = 2549 Å³, *P*₂/1, *Z* = 2. Der Komplex hat ein Symmetriezentrum. ρ_{her} = 1.10 g cm⁻³. Nicolet-R3m-Diffraktometer. ω-Scan, Graphit-Monochromator, CuKα-Strahlung. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert; *R* = 0.085, *R*_w = 0.095 für 1859 unabhängige Reflexe [*I*(*F*_o) > 3σ(*I*_h)], θ ≤ 50°. Der hohe *R*-Faktor resultiert aus einer leichten Fehlordnung der Phenylgruppen im Anion und aus der Anwesenheit fehlgeordneter Solvensmoleküle. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[10] *Arbeitsvorschrift* für **2** ([PQT·2 BPh₄]): 10 mg (0.018 mmol) *n*Bu₄NBPh₄ werden in 0.7 mL [D₆]Aceton gelöst; diese Lösung wird zu 4.25 mg (0.009 mmol) [PQT·2 PF₆] gegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich dunkelgelb, und anschließend fallen geringe Mengen eines Niederschlags aus. Nach Filtration bilden sich innerhalb von 24 h rote, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle; *F*_p = 215–220°C (Zers.).
[11] R. O. Gould, A. M. Gray, P. Taylor, M. D. Walkinshaw, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5921.
[12] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science (Washington, DC)* 229 (1985) 23; *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7995.
[13] Ein Rezeptor aus zwei 1,1,1-Triphenylethan-Einheiten, die über drei OCH₂C≡C–C≡CCH₂O-Brücken verknüpft sind, schließt in benzolischer Lösung ein Benzolmolekül ein. Im resultierenden Käfig ist das Benzolmolekül von zwei Phenylringen umgeben, die mit ihren Kanten auf die gegenüberliegenden Flächen zeigen (E. O'Krongley, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5544).
[14] Kürzlich haben wir mehrfach T-Stapelung von aromatischen Ringen gefunden: 1) im Makrocyclus BPP25C7, einem kleineren Analogon von BPP34C10 (A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1070), und 2) in einem 1:2-Addukt zwischen [Pt(NH₃)₄]²⁺ und zwei bicyclischen Polyether-Liganden mit jeweils zwei 2,6-Bis(hydroxymethyl)phenol-Resten (D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 99 (1987) 697, 698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 692, 693). Während die anziehenden T-Wechselwirkungen im ersten Beispiel intramolekularer Natur waren, handelt es sich im zweiten Beispiel – ähnlich wie in [PQT·2 BPh₄] **2** (Abb. 1–3) – um intermolekulare Wechselwirkungen.
[15] Ähnlich deutliche Änderungen der chemischen Verschiebung von spezifischen Substrat- und Rezeptor-Protonen in Aceton haben wir bei der Bildung von 1:1-Einschlußkomplexen von DQT²⁺ und PQT²⁺ mit DB30C10 bzw. BPP34C10 beobachtet [1, 4]. Starke Effekte findet man

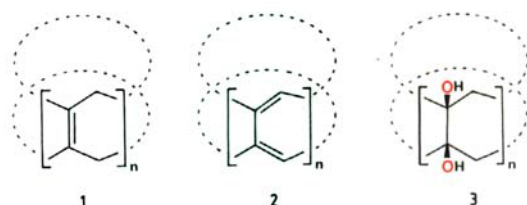
auch bei der Bildung von 1:1-Einschlußkomplexen von zahlreichen wasserlöslichen makrocyclischen Rezeptoren des Cyclophan-Typs, die (substituierte) Diphenylmethan-Reste enthalten, mit aromatischen Substraten, z. B. 2,7-Dihydroxynaphthalin und Pyren (K. Odashima, A. Itai, Y. Iitaka, Y. Arata, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4347; J. Winkler, E. Coutouli-Argyropoulou, R. Leppkes, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7198; F. Diederich, K. Dick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 715; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 957; F. Diederich, D. Griebel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1984) 8037).

- [16] Daß [PQT·2BPh₃] 2 in Acetonlösung als hochstrukturierter ternärer Komplex vorliegt, wird durch die Kristallisationsneigung nahegelegt. Für [DQT·2BPh₃] 1 ergab sich bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Titration von [DQT·2PF₆] mit nBu₄NBPh₄ ein „Knie“ beim Molverhältnis DQT³⁺:BPh₃⁻ = 1:2.
- [17] Der Abstand von 6.9 Å zwischen C14 und C24' (und C14' und C24) in 2 (Abb. 1) könnte beispielsweise von einer OCH₂CH₂OCH₂CH₂O- oder einer OCH₂C≡C-C≡CCH₂O-Einheit überbrückt werden. Derartige Verbindungen hätten eine gewisse Ähnlichkeit mit einigen in [13] und [14] erwähnten Makrocyclen.

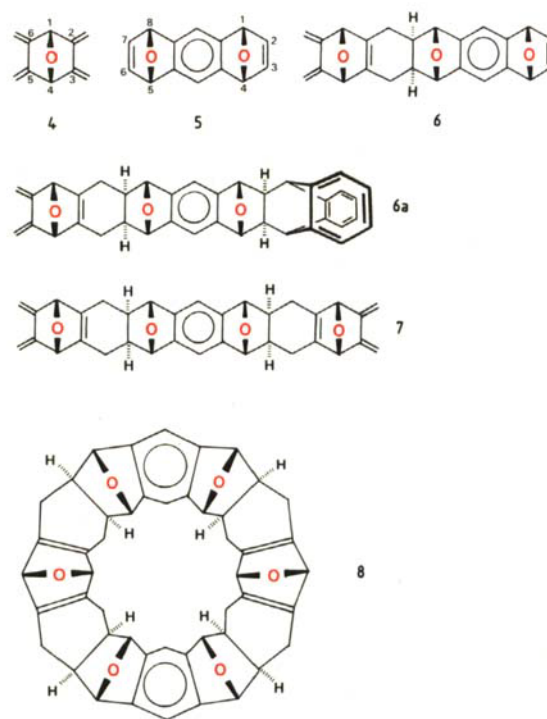
Gürtel- und Kragenmoleküle: Ein Hexaepoxyoctacosahydro[12]cyclacen**

Von Franz H. Kohnke, Alexandra M. Z. Slawin,
J. Fraser Stoddart* und David J. Williams*

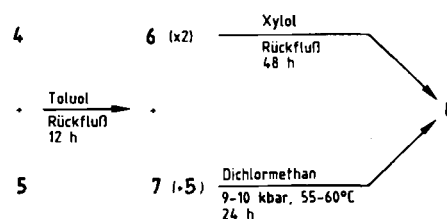
Seit geraumer Zeit^[1] versuchen wir polyungesättigte Kohlenwasserstoffe vom Typ 1 herzustellen, bei denen 1,4-Cyclohexadien-Einheiten lateral über ihre C=C-Bindungen – gürtelartig – verknüpft sind^[2]. Sie sollten einen einfachen Zugang zu faszinierenden neuen Verbindungen



wie z. B. 2 und 3 bieten, die nicht nur Strukturen von intellektuellem Reiz haben^[3], sondern möglicherweise auch völlig neue physikalische und chemische Eigenschaften. Die ersten wichtigen Schritte auf dem Weg zu 1 mit n = 12 sind nun durch wiederholte Diels-Alder-Reaktionen des Bisdiens 4 mit dem Bisdienophil 5, die beide leicht zugänglich sind^[4,5], erfolgreich abgeschlossen worden. Hier berichten wir über die Synthese des Hexaepoxyoctacosahydro[12]cyclacens 8 nach der in Schema 1 formulierten Strategie: Aus 4 und 5 wird über das 1:1-Addukt 6 und das 2:1-Addukt 7 schließlich 8 erhalten. Folgende Faktoren waren von Bedeutung: 1. Die Wahl der passend gekrümmten starren Edukte 4 und 5^[6]; 2. die Rolle der Röntgenkristallographie bei der Charakterisierung der Schlüssel-Zwischenstufe 6 als Anthracenaddukt 6a, um letzte Zweifel bezüglich ihrer Struktur^[7] auszuräumen; 3. die Anwendung hoher Drücke in flüssiger Phase^[8], um die kritische intramolekulare Diels-Alder-Reaktion^[9], die zu 8



führt, zu fördern; 4. das Vermögen der Röntgenkristallographie, 8 nicht nur strukturell zu charakterisieren, sondern auch zu zeigen, daß diese außergewöhnliche Verbindung Chloroform-Moleküle schichtartig einlagert.



Schema 1. Synthesestrategie für 8.

Die Wahl von 2,3,5,6-Tetramethylen-7-oxabicyclo-[2.2.1]heptan 4 als Edukt hatte folgende Gründe: Es kann in Grammengen aus dem preiswerten Diels-Alder-Addukt aus Furan und Maleinsäureanhydrid hergestellt werden^[4]; es bildet Monoaddukte mehr als hundertmal so schnell wie Bisaddukte^[4,10,11], weshalb die Reaktionen leicht durch Variation der Bedingungen gesteuert werden können; bei den Cycloadditionen mit Bisdienophilen (z. B. Benzochinon) überwiegt eines der beiden möglichen Diastereomere bei weitem^[11] (z. B. > 95:5). Die Wahl des *syn*-Isomers 5 von 1,4:5,8-Diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen als zweites Edukt hatte folgende Gründe: Es kann in Grammengen aus 1,2,4,5-Tetrabrombenzol und Furan hergestellt werden^[5]; die relative Konfiguration ist durch eine Röntgenstrukturanalyse^[5] bestimmt worden; mit Anthracen wird nur eines der drei möglichen diastereomeren Bisaddukte gebildet^[5]. 4 und 5 weisen noch zwei weitere wichtige Merkmale auf: 1. Sie sind starre Moleküle mit konkaven und konvexen Oberflächen; 2. die Sauerstoffbrücken lassen sich im Anschluß an Diels-Alder-Reaktionen gewöhnlich leicht entfernen^[5].

Betrachtung von Molekülmodellen ergab, daß sich von den vier möglichen diastereomeren 1:1-Addukten von 4 und 5 nur die beiden mit all-*syn*-Sauerstoffatomen dimerisieren lassen sollten. Tatsächlich entstanden bei der Cycloaddition 6 und ein Bisaddukt, dem anhand von ¹H- und

[*] Dr. J. F. Stoddart, Dr. F. H. Kohnke [*]
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (Großbritannien)

[*] Beurlaubt von der Universität von Messina.

[**] Diese Arbeit wurde von der British Technology Group, der Royal Society, den Agricultural and Food sowie Science and Engineering Research Councils in Großbritannien und von der Accademia dei Lincei sowie der Universität von Messina in Italien gefördert.