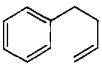
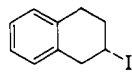
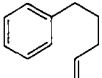
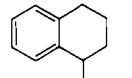
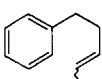
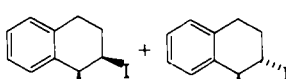
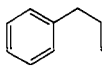
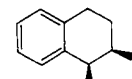
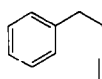
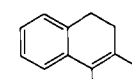
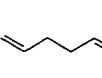
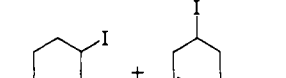
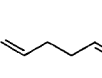
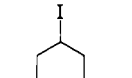
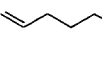
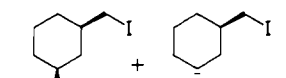
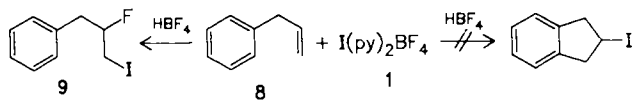


Tabelle 1. Durch $I(py)_2BF_4$ / HBF_4 induzierte intramolekulare Cyclisierungen.

Ausgangs- verbindung	Cyclisierungsprodukt [a]	Ausbeute [%] [b]
		80
		92
		75[d]
		86
		91[g]
		85
		70[i]
		86

[a] Alle Produkte wurden aufgrund ihrer spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten eindeutig charakterisiert und zeigten zufriedenstellende Elementaranalysen. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] (Z):(E)-Gemisch (2c:2d) = 22:78 (durch GC bestimmt). [d] 5c:5d-Verhältnis = 23:77 (aus dem Rohgemisch durch GC bestimmt). [e] Durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) aus 3a hergestellt (72%). [f] Es wird nur ein Diastereoisomer gebildet. Seine Stereochemie wurde aus den 300MHz- 1H -NMR-Kopplungskonstanten bestimmt. [g] Reaktionstemperatur: $-60^\circ C$. [h] 7a:7b-Verhältnis = 5:1 (durch GC bestimmt). 7a wird als Diastereoisomeren-Gemisch im Verhältnis 90:10 erhalten. Nach den 300MHz- 1H -NMR-Kopplungskonstanten kann dem Hauptprodukt eine *trans*-Konfiguration zugeordnet werden. [i] Mit CF_3SO_3H , $-60^\circ C$. [j] 1:1-Gemisch von 7c:7'c (durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt).

Die Baldwin-Regeln für Cyclisierungen^[10] erklären den Verlauf dieser Carbocyclisierungen: Alle zu Sechsring-Verbindungen führenden Reaktionen sind als 6-*exo-trig*, 6-*endo-trig* oder 6-*endo-dig*-Cyclisierungen begünstigt. Die



Schema 2.

Cyclisierung von Allylbenzol wäre als 5-*endo-trig*-Reaktion ungünstig.

Dies ist die erste breit anwendbare intramolekulare iodinduzierte Carbocyclisierung. Die gute Verfügbarkeit der ungesättigten Ausgangsverbindungen und die Eignung der Produkte als Synthesebausteine sind Pluspunkte dieser Methode. So ist z. B. 7b ein äußerst vielseitiger Synthesebaustein, der durch Iodaustausch einen einfachen Zugang zu C4-funktionalisierten Cyclohexenen ermöglicht. Die hier vorgestellte Strategie bietet eine Alternative zur Diels-Alder-Reaktion und Birch-Reduktion für die Synthese von Cyclohexan- und Cyclohexen-Derivaten.

Eingegangen am 1. Juni,
veränderte Fassung am 3. August 1988 [Z 2796]

- [1] P. A. Bartlett in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*. Vol. 3. Academic Press, Orlando, FL, USA 1984, Kap. 5, S. 341.
- [2] E. E. van Tamelen, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 152; W. S. Johnson, *Angew. Chem.* 88 (1976) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 9.
- [3] J. K. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 265.
- [4] W. Fenical, *Science (Washington)* 215 (1982) 923.
- [5] Y. Yamaguchi, T. Uyehara, T. Kato, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 343; J. D. Martin, C. Pérez, J. L. Ravelo, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7801.
- [6] H. J. Günther, V. Jäger, P. S. Skell, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2539; S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, M. Okano, H. Tezuka, S. Sawada, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 270.
- [7] J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem.* 97 (1985) 341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 319.
- [8] *Typische Arbeitsvorschrift*: In einem Schlenk-Rohr wird eine Lösung von 1 (8×10^{-2} M) in wasserfreiem Dichlormethan unter Argon bei $-90^\circ C$ zuerst mit der Säure (2:1, bezogen auf 1), dann mit einer vorgekühlten 1 M Lösung der ungesättigten Ausgangsverbindung in Dichlormethan (1:1, bezogen auf 1) versetzt. Die Temperatur wird 30 min bei $-90^\circ C$ gehalten und dann langsam auf $-60^\circ C$ erhöht (außer bei 4a). Es wird bei $-60^\circ C$ mit Wasser hydrolysiert. Nach Standardaufarbeitung erhält man das Rohprodukt mit ca. 90% Ausbeute (GC). Umkristallisation oder Säulenchromatographie ergibt die reinen Produkte.
- [9] Nach Hydrolyse mit Wasser wurde nur das Markownikoff-Regioisomer 9 (bestimmt durch GC und ^{13}C -NMR) in Ausbeuten von 69–91% erhalten.
- [10] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 734.

Cyclobis(paraquat-p-phenylen), ein tetrakationischer Mehrzweckrezeptor**

Von Barbara Odell, Mark V. Reddington,
Alexandra M. Z. Slawin, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart*
und David J. Williams

Vor kurzem berichteten wir^[1] über cyclophanartige molekulare Rezeptoren wie Bisparaphylen-[34]krone-10 1, das π -elektronenreiche Hydrochinoneinheiten enthält. Diese ermöglichen eine face-to-face-Komplexierung mit

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

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

Dr. B. Odell
Analytical Chemistry Division, Sittingbourne Research Centre
Shell Research Limited, Sittingbourne
Kent ME9 8AG (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von den britischen Agricultural and Food sowie Science and Engineering Research Councils gefördert.

Paraquat 2, einem π -elektronenarmen Dikation (Abb. 1, linke Hälfte). Die Befunde regten uns an, die Rollen des Rezeptors und des Substrats zu vertauschen, so daß eine π -elektronenreiche Verbindung wie 1,4-Dimethoxybenzol 3a von einem tetrakationischen Rezeptor gebunden würde. Ein solcher Rezeptor ist das Tetrakation Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) 4, in dem zwei π -elektronenarme Paraquateinheiten „phanartig“ über zwei *para*-Phenylengrup-

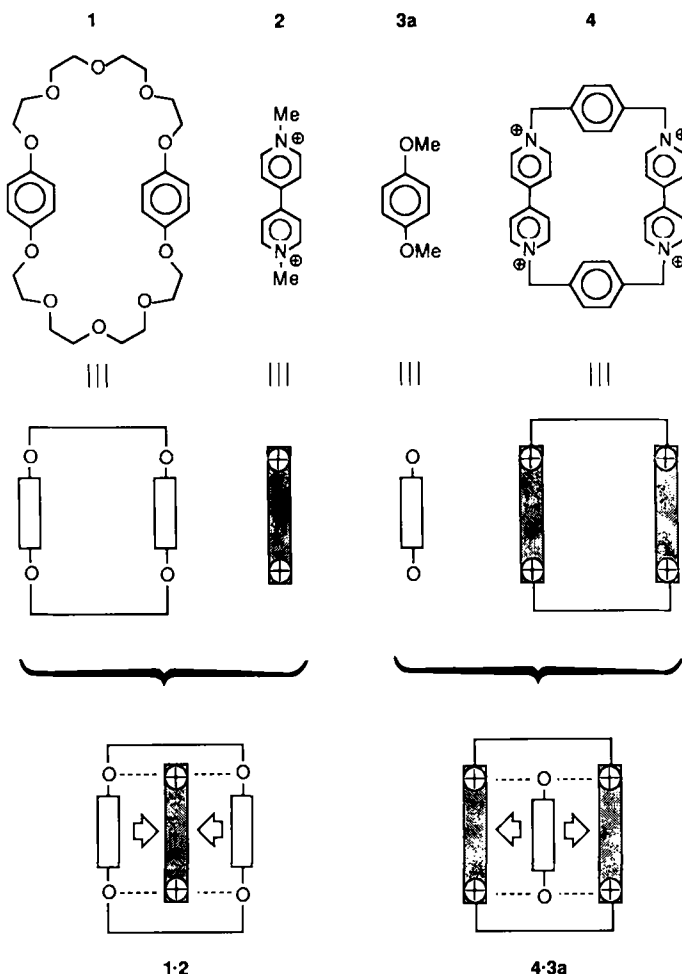
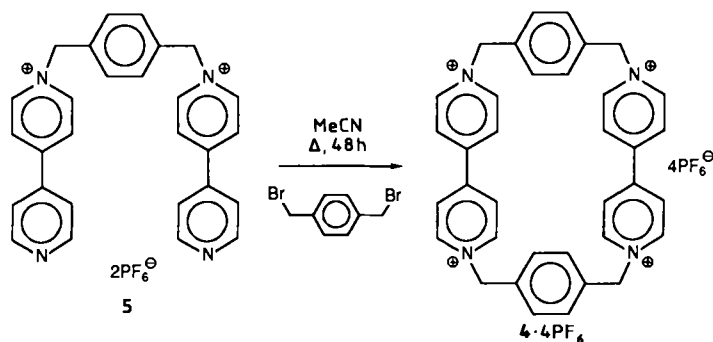


Abb. 1. Schematische Darstellung des Vorschlags, warum Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) 4 als tetrakationischer Rezeptor für 1,4-Dimethoxybenzol 3a dienen kann.

pen verbrückt sind^[2]. Wir berichten hier über 1) die Synthese von 4 und dessen Tetrakis(hexafluorophosphat) $4 \cdot 4 \text{PF}_6$, über 2) dessen Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse des Acetonitril-Addukts $4 \cdot 4 \text{PF}_6 \cdot 3 \text{MeCN}$ sowie über 3) UV- und ^1H -NMR-spektroskopische Nachweise für die Bildung von 1:1-Komplexen zwischen $4 \cdot 4 \text{PF}_6$ und 1,2-, 1,3- sowie 1,4-Dimethoxybenzol 3a, 3b bzw. 3c in Acetonitril (CD_3CN) und zwischen $4 \cdot 4 \text{Cl}$ und 1,4-Dihydroxybenzol 6 in Wasser (D_2O)^[3]; schließlich werden 4) die Ergebnisse von Kraftfeld- und semiempirischen quantenmechanischen Rechnungen an 4 und $4 \cdot 2 \text{MeCN}$ mitgeteilt.

$4 \cdot 4 \text{PF}_6$ wurde aus dem Bis(bipyridinium)-Salz 5 und 1,4-Bis(brommethyl)benzol synthetisiert (Schema 1, vgl. auch ^[2]). Dieses Salz ist in MeCN und MeNO_2 löslich, wenig löslich in Me_2CO und unlöslich in Et_2O , CHCl_3 , MeOH und H_2O . Durch Überführung in das Tetrachlorid $4 \cdot 4 \text{Cl}$ wird 4 wasserlöslich (vgl. ^[1,2]), aber unlöslich in Me_2CO , MeCN und MeNO_2 . Durch Wechsel des Gegenions kann man daher die Rezeptoreigenschaften von 4 so-

wohl in wäßrigen als auch in nichtwäßrigen Medien und im Kristall untersuchen.



Schema 1.

Die Röntgenstrukturanalyse^[4] von $4 \cdot 4 \text{PF}_6 \cdot 3 \text{MeCN}$ ^[5] ergab (Abb. 2 oben), daß 4 eine starre, zentrosymmetrisch rechteckige, schachtelartige Konformation einnimmt, in der die zwei Paraquateinheiten die langen Seiten und die zwei *para*-Xylolreste die kurzen Seiten bilden. Die beiden Pyridiniumringe jeder Paraquateinheit sind gegeneinander um 19° gedreht. Paraquat- und *para*-Xyloleinheiten sind deformiert, so daß die Seiten des Cyclophans nach außen gebogen sind. Durch diese out-of-plane-Deformation der sechs aromatischen Ringe wird die Spannung des Mole-

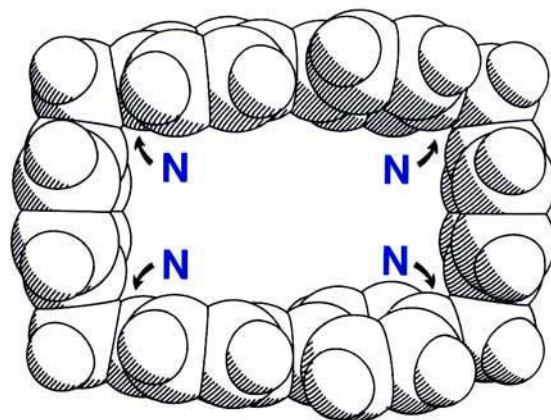
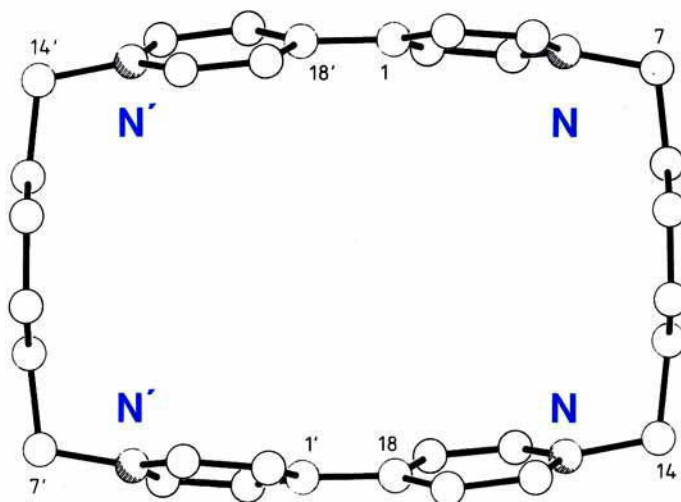


Abb. 2. Oben: Struktur von 4 im Kristall. Kristalldaten für $4 \cdot 4 \text{PF}_6 \cdot 3 \text{MeCN}$: monoklin, $a = 10.805(1)$, $b = 19.819(2)$, $c = 14.027(2)$ Å, $\beta = 109.36(1)^\circ$, $V = 2834$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$ (das Molekül ist gegenüber einem Symmetriezentrum versetzt), $\rho = 1.43$ g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 23$ cm⁻¹, 2027 unabhängige beobachtete Reflexe ($|F_0| > 3\sigma|F_0|$, $\theta \leq 50^\circ$), $R = 0.100$, $R_w = 0.087$. Unten: Kalottenmodell der Struktur von 4.

küls verringert und über den gesamten Makrocyclus verteilt: die größten Abweichungen von Normalzustand zeigen die von den *para*-Phenylresten ausgehenden C—CH₂-Bindungen; die Bindungen schließen einen Winkel von 14° ein. Die beiden N⁺—CH₂-Bindungen einer Paraquateinheit bilden einen Winkel von 23°. Auch die Valenzwinkel an C7 und C14 sind verkleinert (108.3(7)° bzw. 108.5(7)° statt ca. 111°). Die Zentren der beiden *para*-Phenylringe sind 10.3 Å voneinander entfernt und die Distanz zwischen C1 und C18 beträgt 6.8 Å^[6]. Das Kalottenmodell des Moleküls (Abb. 2 unten) zeigt einen großen Hohlraum im Innern. Darüber hinaus ist in benachbarten Einheitszellen in der kristallographischen *a*-Richtung jeder Makrocyclus fast exakt über den anderen gestapelt. Die geringe Verschiebung ist das Resultat des β -Winkels der Einheitszelle. Im Bereich zwischen den Tetrakationen bilden vier PF₆⁻-Gegenionen und zwei MeCN-Moleküle einen Torus. Die Gesamtstruktur (Abb. 3) zeigt durchgehend offene, parallele Kanäle, die von entgegengesetzt geladenen Einheiten zusammengehalten werden. Messungen der freien Weglängen in diesen Kanälen ergaben, daß sie eine breite Palette unterschiedlicher Substrate aufnehmen können. Im Fall von 4·4PF₆·3 MeCN besetzt ein MeCN-Molekül einen Teil zweier zentrosymmetrischer Stellen im Hohlraum.

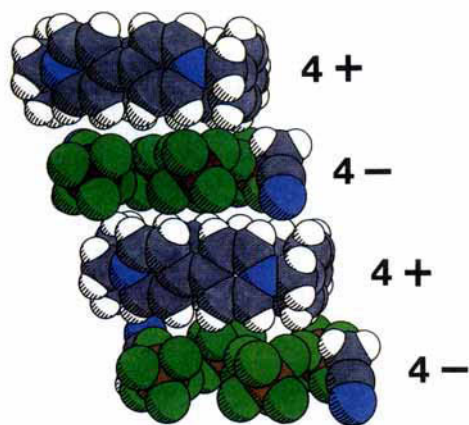


Abb. 3. Kalottenmodell der entgegengesetzt geladenen Einheiten von 4·4PF₆·2MeCN im festen Zustand (H = weiß, C = grau, N = blau, P = braun, F = grün).

Das elektrostatische Potential von 4 berechneten wir mit semiempirischen quantenmechanischen Programmen. Basierend auf den Koordinaten von 4 im Kristall, benutzten wir AM1^[6] zusammen mit dem Programm VSSPOT^[7] (VSS-Näherung), das die Ladungsverteilung aus valenzquantenmechanischen Berechnungen vom ZDO-Typ („zero differential overlap“) ableitet und die Anziehungsintegrale der Kernladungen in Form sphärisch-symmetrischer Funktionen annähert. Dabei fanden wir (Abb. 4), daß auf der Innenseite der beiden Paraquateinheiten des Cyclophans 4 das elektrostatische Potential wesentlich positiver ist als auf der Außenseite. Diese Anisotropie des elektrostatischen Potentials an den Paraquateinheiten könnte eine Folge der Verbiegung des Tetrakations als Ganzes sein.

Gibt man eine äquimolare Menge eines der isomeren Dimethoxybenzole 3a, 3b oder 3c zu 4·4PF₆ in MeCN, so wird die Lösung augenblicklich rot oder orange (Tabelle 1)^[8]. Die π -elektronenreichen aromatischen Ether werden wahrscheinlich im Hohlraum von 4 gebunden und der Komplex durch Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkung mit den π -elektronenarmen Bipyridiniumringen von 4

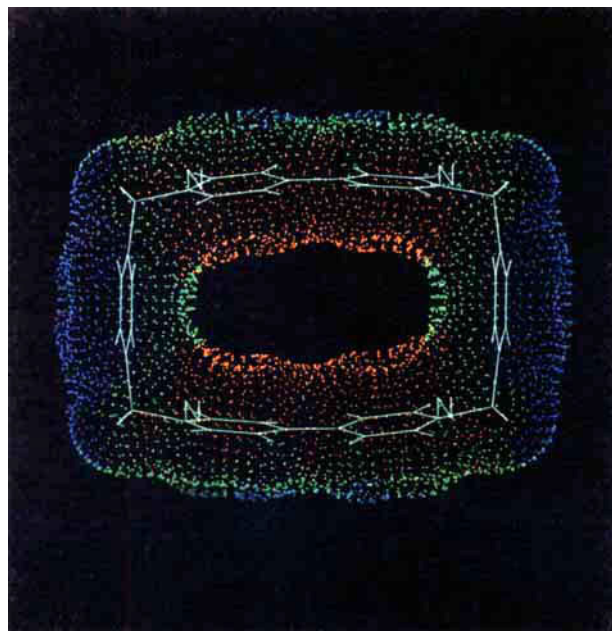
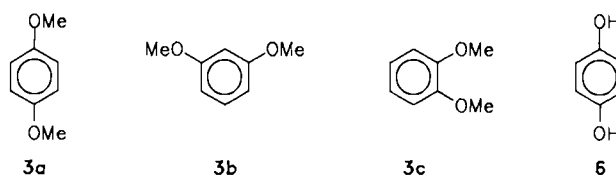


Abb. 4. Das elektrostatische Potential von 4 auf der Connolly-Oberfläche (QCPE-Programm Nr. 429); rot = positiv, grün = neutral, blau = negativ.

stabilisiert. Diese Hypothese wird durch Ergebnisse ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen an 1:1-Komplexen (0.01–0.03 M) in CD₃CN gestützt: Zwar werden die chemischen Verschiebungen der Rezeptorprotonen durch die Übermolekülbildung nur wenig verändert ($\Delta\delta < 0.1$ ppm), die $\Delta\delta$ -Werte der Substrate 3a–3c jedoch



sind beträchtlich^[9] ($\Delta\delta = -0.10$ bis -0.91 ppm). Bei Zugabe von nur 0.5 Äquivalenten 3a zu einer 0.01 M Lösung von 4·4Cl in D₂O beobachtet man sogar noch größere Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta = -0.47$ bis -2.99 ppm für die Methoxy- bzw. Arylprotonen von 3a), und auch die einiger Protonen von 4^[10] sind jetzt signifikant. Wir verwendeten die CT-Bande zu quantitativen spektroskopischen Messungen (Tabelle 1) und werteten die Daten nach einer

Tabelle 1. UV/VIS-spektroskopische Daten der Komplexe der Dimethoxybenzole 3 mit 4·4PF₆ in MeCN bei 25°C [a].

Substrat	CT-Bande λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [b]	Substratkonzentration [b] [M]	K_a [c] [M ⁻¹]	ΔG° [kcal mol ⁻¹]
3a	478	631	0.023–0.230	17.0 ± 0.5	1.68 ± 0.01
3b	484	392	0.023–0.450	8.0 ± 0.3	1.23 ± 0.02
3c	462	1025	0.034–0.454	8.1 ± 0.2	1.24 ± 0.01

[a] MeCN wurde über P₂O₅ destilliert und anschließend entgast. [b] Die Rezeptorkonzentration wurde bei 2.27×10^{-3} M gehalten und die Substratkonzentration so variiert, daß die UV/VIS-Absorptionsdaten im „Sättigungsbereich“ lagen, in dem die Fehler minimal werden [11]. Da sich das UV/VIS-Spektrum von 4·4PF₆ in MeCN mit der Zeit langsam verändert, wurde das Substrat unmittelbar nach Aufnahme des Spektrums des Rezeptors zugegeben. Im Bereich zwischen 460 und 500 nm zeigt der Rezeptor eine schwache Absorption ($\epsilon_{\max} \approx 30$). Die Spektren wurden entsprechend korrigiert. [c] Die K_a -Werte erhielt man aus einer „nicht-reziproken-Format“-Modifikation [9] eines Benesi-Hildebrand-Plots [10], der auch die 1:1-Stöchiometrie des Komplexes bewies.

modifizierten^[11] Benesi-Hildebrand-Methode aus^[12], wobei wir experimentell vorgehen, wie für schwache Komplexbildung empfohlen^[13]. Auf diese Weise konnten wir 1:1-Komplexbildungen in MeCN-Lösungen für 4·4PF₆·3a, 4·4PF₆·3b, und 4·4PF₆·3c nachweisen ($K_a = 17.0$, 8.0 bzw. 8.1 M^{-1}). Im ¹H-NMR-Spektrum von 4·4Cl·6 in D₂O sind große $\Delta\delta$ -Werte^[10] für manche Protonen von 4 zu sehen, während alle Protonen von 6 einem raschen H/D-Austausch unterliegen^[14].

Obwohl im vergangenen Jahrzehnt viele cyclophanartige Wirtverbindungen beschrieben wurden^[15], zeigt das neue Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) 4 doch neue sterische und elektronische Eigenschaften, die es als einen vielversprechenden tetrakationischen Mehrzweckrezeptor erscheinen lassen.

Arbeitsvorschriften

4·4PF₆: 520 mg (1.96 mmol) 1,4-Bis(bromomethyl)benzol und 1.20 g (1.98 mmol) 5 in 300 mL wasserfreiem MeCN wurden 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man gab nochmals 200 mg (0.76 mmol) des Dibromids zu und erhitzte weitere 24 h zum Sieden. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde filtriert, getrocknet und chromatographisch gereinigt (Silicagel, MeOH/H₂O/gesättigte wäßrige NH₄Cl-Lösung 6:3:1). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und der Rückstand in wenig H₂O gelöst. Zur Lösung wurde konzentrierte wäßrige NH₄PF₆-Lösung zugegeben, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Der Niederschlag wurde filtriert, mit H₂O gewaschen und aus Me₂CO/H₂O umkristallisiert. Ausbeute: 271 mg 4·4PF₆ (12% unter der Annahme, daß das Salz nicht solvatisiert ist). Die weißen, nadelförmigen Kristalle zersetzen sich oberhalb 275°C. Innerhalb einiger Stunden werden die Kristalle an der Luft bläulich-grün. – FAB-MS: m/z 955 ($[M - PF_6]^+$); ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 5.74 (s), 7.52 (s), 8.16 (d), 8.86 (d), alle Signale haben gleiche Intensität (8H); ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 65.7, 128.3, 131.4, 137.0, 146.2, 150.4.

4·4Cl: Durch Zugabe von Et₄NCl in MeNO₂ (Überschuß) zu einer Lösung von 4·4PF₆ in MeNO₂, Filtrieren des Niederschlags und Waschen mit MeNO₂ erhielt man das reine Tetrachlorid 4·4Cl.

Eingegangen am 16. Juni 1988 [Z 2815]

- [1] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *New Sci.* 1 May 1986, S. 44; B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1064; P. R. Ashton, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1987, 1066; A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1987, 1074; P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, J. P. Mathias, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 6367; J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 467.
- [2] Der systematische Name für Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) ist 5,12,19,26-Tetraazoniaheptacyclo[24.2.2.2^{3,5}.2^{7,10}.2^{12,15}.2^{16,19}.2^{21,24}]tetraconta-1(28),2,4,7,9,12,14,16,18,21,23,26,29,31,33,35,37,39-octadecaen. Die Synthese der Konstitutionsisomere mit a) zwei *ortho*-, b) zwei *meta*- und c) einem *ortho*- und einem *meta*-Phenyleneing wurde bereits beschrieben: W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Angew. Chem.* 95 (1983) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 489; *Tetrahedron* 42 (1986) 1665. Diese Tetrakationen wurden als Tetrabromide und Tetrakis(hexafluorophosphate) charakterisiert. Über Einschlußverbindungen wurde jedoch nichts mitgeteilt. Nach Einreichung dieser Zuschrift erhielten wir von Professor Hünig die Kopie einer Zuschrift (M. Bühner, W. Geuder, W.-K. Gries, S. Hünig, M. Koch, T. Poll, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 11), in der die Fähigkeit verschiedener tetrakationischer Makromoleküle (mit zwei Paraquateinheiten, die phanartig durch unterschiedliche aromatische Brücken verknüpft sind) zur Bildung von Einschlußverbindungen mit neutralen Gastmolekülen mitgeteilt wird.
- [3] Interessanterweise waren nicht mehr als 0.5 Moläquivalente 1,4-Dimethoxybenzol 3c in einer 0.01 M Lösung von 4·4Cl in D₂O löslich.
- [4] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scans, CuK α -Strahlung, Graphit-Monochromator. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Literaturzitats angefordert werden.
- [5] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhielt man durch Dampfdiffusion von iPr₂O in eine Lösung von 3 mg 4·4PF₆ in 1.5 mL MeCN. Wechsel des Lösungsmittels von MeCN nach MeNO₂ bewirkt Austausch der Acetonitrile durch Nitromethan-Moleküle in den Tori, ohne daß die Kanalstruktur verändert wird. – Kristalldaten von 4·4PF₆·2MeNO₂·H₂O: monoklin, $a = 10.478(2)$, $b = 20.152(4)$, $c = 13.757(3)$ Å, $\beta = 106.45(2)^\circ$, $V = 2786$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$

(das Molekül ist gegenüber einem Symmetriezentrum versetzt), $\rho = 1.48 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 24 \text{ cm}^{-1}$, 2847 unabhängige beobachtete Reflexe ($|F_0| > 3\sigma|F_0|$, $\theta \leq 55^\circ$), $R = 0.089$, $R_w = 0.091$. Das Wassermolekül befindet sich in den Kanälen auf zwei centrosymmetrisch-positionierten Plätzen.

- [6] Kraftfeld-Rechnungen mit AMBER (P. A. Kollman, S. J. Weiner, D. T. Nguyen, D. A. Case, *J. Comput. Chem.* 1 (1986) 230) und semiempirische quantenmechanische Rechnungen mit AM1 (QCPE-Programm Nr. 506; M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902) zur Berechnung der Restladungen für die elektrostatischen Wechselwirkungen ergaben eine Konformation für 4, die mit den kristallographisch bestimmten Daten nahezu übereinstimmt (Cyclophandimensionen: 10.3×7.2 Å gegenüber den beobachteten 10.3×6.8 Å). Weiterhin zeigten die Rechnungen zwei bevorzugte Bindungsstellen für die MeCN-Moleküle, wiederum in Einklang mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse.
- [7] C. Giessner-Prettre, A. Pullman, *Theor. Chim. Acta* 25 (1972) 83 (QCPE Programm Nr. 249).
- [8] Während die Komplexe mit 3a und 3c in MeCN tiefrot sind und starke CT-Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 478$ bzw. 462 nm aufweisen, ist der Komplex mit 3b in MeCN orange und zeigt nur eine schwache CT-Bande ($\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$).
- [9] $\Delta\delta$ -Werte [ppm] in CD₃CN der Substratprotonen: 4·4PF₆·3a: $\Delta\delta = -0.64$ (H-2/3), -0.10 (OMe); 4·4PF₆·3b: $\Delta\delta = -0.91$ (H-2), -0.57 (H-4/6), -0.77 (H-5), -0.12 (OMe); 4·4PF₆·3c: $\Delta\delta = -0.54$ (H3/6), -0.25 (H-4/5), -0.13 (OMe).
- [10] $\Delta\delta$ -Werte [ppm] in D₂O der Rezeptorprotonen: 4·4Cl·0.5 3a: $\Delta\delta = +0.14$ (C₆H₄), $+0.01$ (CH₂), $+0.03$ (H- α), -0.10 (H- β); 4·4Cl·6: $\Delta\delta = +0.20$ (C₆H₄), 0.01 (CH₂), $+0.04$ (H- α), -0.15 (H- β).
- [11] R. Foster, D. L. Hammick, A. A. Wardley, *J. Chem. Soc.* 1953, 3817; R. Foster: *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London 1969, S. 125.
- [12] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2703.
- [13] W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 167; D. A. Deranleau, *ibid.* 91 (1969) 4044.
- [14] In Abwesenheit von 4·4Cl geben die aromatischen Protonen von Hydrochinon 6 in D₂O im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 6.72$. Die Katalyse des H/D-Austauschs durch 4·4Cl wird untersucht. Der Befund erinnert an den beschleunigten H/D-Austausch der Ringprotonen vicinal zu den Hydroxygruppen in 2,6- und 2,7-Dihydroxynaphthalin, wenn man diese Diole in D₂O/HCl löst, das entweder ein großes makrobicyclisches Hexaamin mit zwei Triphenylethan-Brückenköpfen (J. Franke, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 219) oder makrocyclische Hexaamide mit Pyridineinheiten in Seitenarmen enthält (F. Vögtle, W. M. Müller, *ibid.* 96 (1984) 711 bzw. 23 (1984) 712).
- [15] F. Diederich, *Angew. Chem.* 100 (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1988) 362, zit. Lit.

Isostrukturelle Rezeptorstapel mit alternierenden Ladungen; die Einschlußverbindungen von Hydrochinon- und Brenzcatechin-dimethylethern mit Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)**

Von Peter R. Ashton, Barbara Odell, Mark V. Reddington, Alexandra M. Z. Slawin, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Spektroskopische Untersuchungen in Lösung^[1] bewiesen die Bildung von 1:1-Komplexen zwischen dem Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Tetrakation 4^[2] und den Dimethoxybenzolen 3a, 3b und 3c. Wir berichten hier über die Strukturen im Kristall der 1:1-Komplexe zwischen

[*] Dr. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, M. V. Reddington
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

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

Dr. B. Odell
Analytical Chemistry Division, Sittingbourne Research Centre
Shell Research Limited, Sittingbourne
Kent ME9 8AG (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von den britischen Agricultural and Food sowie Science and Engineering Research Councils gefördert.