

modifizierten<sup>[11]</sup> Benesi-Hildebrand-Methode aus<sup>[12]</sup>, wobei wir experimentell vorgenommen, wie für schwache Komplexbildung empfohlen<sup>[13]</sup>. Auf diese Weise konnten wir 1:1-Komplexbildungen in MeCN-Lösungen für **4**·4PF<sub>6</sub>·**3a**, **4**·4PF<sub>6</sub>·**3b**, und **4**·4PF<sub>6</sub>·**3c** nachweisen ( $K_a = 17.0$ , 8.0 bzw.  $8.1 \text{ M}^{-1}$ ). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4**·4Cl·**6** in D<sub>2</sub>O sind große  $\Delta\delta$ -Werte<sup>[10]</sup> für manche Protonen von **4** zu sehen, während alle Protonen von **6** einem raschen H/D-Austausch unterliegen<sup>[14]</sup>.

Obwohl im vergangenen Jahrzehnt viele cyclophanartige Wirtverbindungen beschrieben wurden<sup>[15]</sup>, 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**·4PF<sub>6</sub>: 520 mg (1.96 mmol) 1,4-Bis(brommethyl)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/H<sub>2</sub>O/gesättigte wäßrige NH<sub>4</sub>Cl-Lösung 6:3:1). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und der Rückstand in wenig H<sub>2</sub>O gelöst. Zur Lösung wurde konzentrierte wäßrige NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Lösung zugesetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Der Niederschlag wurde filtriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und aus Me<sub>2</sub>CO/H<sub>2</sub>O umkristallisiert. Ausbeute: 271 mg **4**·4PF<sub>6</sub> (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<sub>6</sub>]<sup>0</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 5.74$  (s), 7.52 (s), 8.16 (d), 8.86 (d), alle Signale haben gleiche Intensität (8H); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 65.7$ , 128.3, 131.4, 137.0, 146.2, 150.4.

**4**·4Cl: Durch Zugabe von Et<sub>4</sub>NCl in MeNO<sub>2</sub> (Überschuß) zu einer Lösung von **4**·4PF<sub>6</sub> in MeNO<sub>2</sub>, Filtrieren des Niederschlags und Waschen mit MeNO<sub>2</sub> 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<sup>2,5</sup>.2<sup>10,12,15</sup>.2<sup>16,19,22,23</sup>]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*-Phenylenring wurde bereits beschrieben: W. Geuder, S. Hüning, 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 Hüning die Kopie einer Zuschrift (M. Büchner, W. Geuder, W.-K. Gries, S. Hüning, 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 D<sub>2</sub>O löslich.
- [4] Nicolet-R3m-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans, Cu<sub>Kα</sub>-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 iPr<sub>2</sub>O in eine Lösung von 3 mg **4**·4PF<sub>6</sub> in 1.5 mL MeCN. Wechsel des Lösungsmittels von MeCN nach MeNO<sub>2</sub> bewirkt Austausch der Acetonitrile durch Nitromethan-Moleküle in den Tori, ohne daß die Kanalstruktur verändert wird. - Kristalldaten von **4**·4PF<sub>6</sub>·2MeNO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O: monoklin,  $a = 10.478(2)$ ,  $b = 20.152(4)$ ,  $c = 13.757(3)$  Å,  $\beta = 106.45(2)$ °,  $V = 2786$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$  (das Molekül ist gegenüber einem Symmetriezentrum versetzt),  $\rho = 1.48$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Cu}_\text{K}\alpha) = 24$  cm<sup>-1</sup>, 2847 unabhängige beobachtete Reflexe ( $|F_0| > 3\sigma|F_0|$ ,  $\theta \leq 55$ °),  $R = 0.089$ ,  $R_\text{w} = 0.091$ . 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. 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-Bänder bei  $\lambda_{\text{max}} = 478$  bzw. 462 nm aufweisen, ist der Komplex mit **3b** in MeCN orange und zeigt nur eine schwache CT-Bande ( $\lambda_{\text{max}} = 484$  nm).
- [9]  $\Delta\delta$ -Werte [ppm] in CD<sub>3</sub>CN der Substratprotonen: **4**·4PF<sub>6</sub>·**3a**:  $\Delta\delta = -0.64$  (H-2/3), -0.10 (OMe); **4**·4PF<sub>6</sub>·**3b**:  $\Delta\delta = -0.91$  (H-2), -0.57 (H-4/6), -0.77 (H-5), -0.12 (OMe); **4**·4PF<sub>6</sub>·**3c**:  $\Delta\delta = -0.54$  (H3/6), -0.25 (H-4/5), -0.13 (OMe).
- [10]  $\Delta\delta$ -Werte [ppm] in D<sub>2</sub>O der Rezeptorprotonen: **4**·4Cl·0.5**3a**:  $\Delta\delta = +0.14$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), +0.01 (CH<sub>2</sub>), +0.03 (H- $\alpha$ ), -0.10 (H- $\beta$ ); **4**·4Cl·6:  $\Delta\delta = +0.20$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.01 (CH<sub>2</sub>), +0.04 (H- $\alpha$ ), -0.15 (H- $\beta$ ).
- [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 D<sub>2</sub>O im <sup>1</sup>H-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 D<sub>2</sub>O/HCl löst, das entweder ein großes makrobicyclisches Hexaamin mit zwei Triphenylethan-Brückenkörpern (J. Francke, 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<sup>[1]</sup> bewiesen die Bildung von 1:1-Komplexen zwischen dem Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Tetrakation **4**<sup>[2]</sup> 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.

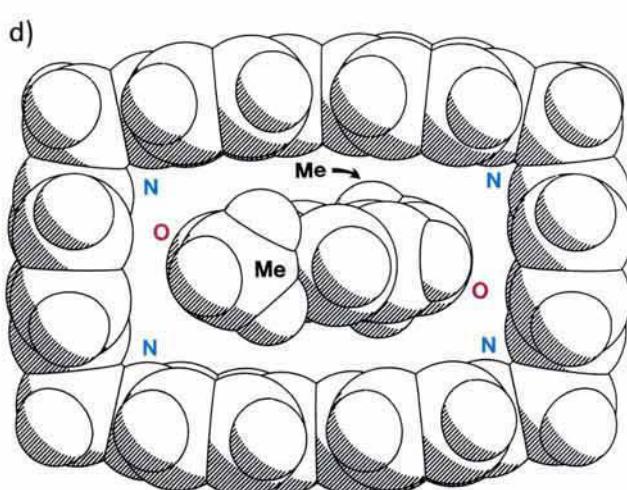
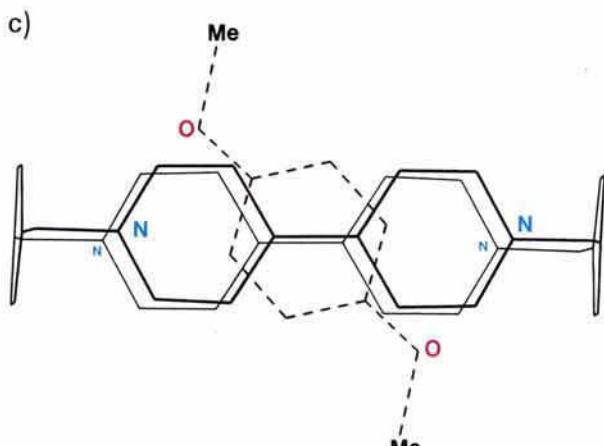
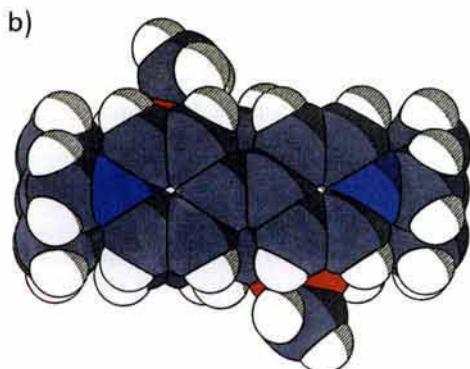
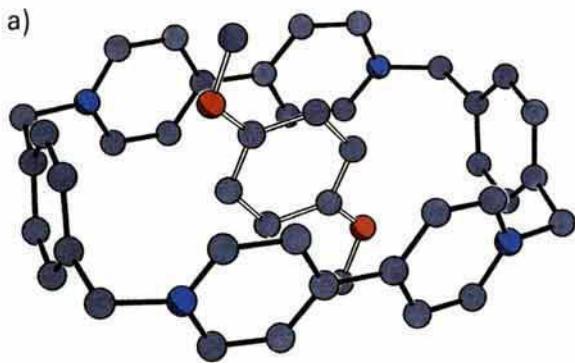


Abb. 1. a) Struktur von  $4 \cdot 3a$  im Kristall. Kristalldaten: monoklin,  $a = 10.948(4)$ ,  $b = 19.869(8)$ ,  $c = 13.886(6)$  Å,  $\beta = 110.55(3)$ °,  $V = 2828$  Å $^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$  (das Molekül ist gegenüber einem Symmetriezentrum versetzt),  $\rho = 1.45$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 23$  cm $^{-1}$ , 2935 unabhängige beobachtete Reflexe mit ( $|F_0| > 3\sigma|F_0|$ ),  $2\theta \leq 116$ °,  $R = 0.101$ ,  $R_w = 0.110$ . b/c) Raumerfüllende und Gerüstdarstellung der Struktur von  $4 \cdot 3a$  mit Blickrichtung senkrecht zur Ebene von  $3a$ , die zeigen, wie  $3a$  von  $4$  umschlossen wird. d) Raumerfüllende Darstellung von  $4 \cdot 3a$  entlang der oben genannten Ebene des Cyclophanes (H = weiß, C = grau, N = blau).

$4 \cdot 4 \text{PF}_6 \cdot 2 \text{MeCN}$  und Hydrochinon-dimethylether  $3a$  sowie Brenzcatechin-dimethylether  $3c$ .

Ein auffälliges Merkmal beider Komplexe ist die rote Farbe der Kristalle. Offensichtlich bleibt die in Lösung beobachtete<sup>[1]</sup> Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkung im festen Zustand erhalten. Vorläufige Röntgenbeugungsmessungen ergaben, daß beide Komplexe die gleiche Raumgruppe und im wesentlichen die gleichen Ausmaße der Einheitszelle aufweisen wie der Rezeptor  $4 \cdot 4 \text{PF}_6 \cdot 3 \text{MeCN}$ <sup>[1]</sup>.

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> von  $4 \cdot 4 \text{PF}_6 \cdot 2 \text{MeCN} \cdot 3a$  im Kristall (Abb. 1a) ergab, daß der neutrale Hydrochinondimethylether mitten im centrosymmetrischen tetrakationischen makrocyclischen Rezeptor  $4$  steckt und die Methylgruppen der Methoxysubstituenten über die Ränder von  $4$  hinausragen (Abb. 1b, c). Die Struktur des Rezeptors  $4 \cdot 4 \text{PF}_6 \cdot 2 \text{MeCN}$  ist dabei die gleiche wie in Abwesenheit<sup>[1]</sup> von  $3a$ . Die Dimensionen des starren makrocyclischen Rings von  $4$  bleiben anscheinend bei der Komplexierung mit  $3a$  unverändert. Genauso unverändert bleibt die Ausbiegung der Seiten des Cyclophans. Die von den para-Phenylengruppen ausgehenden C–CH $_2$ -Bindungen bilden einen Winkel von 13° und die N $^{+}$ –CH $_2$ -Bindungen der Paraquat-Einheiten einen von 24°. Die einzige signifikante Änderung in der Konformation von  $4$ , die durch die Komplexierung von  $3a$  hervorgerufen wird, ist eine Verkleinerung des Torsionswinkels zwischen den zwei Pyridiniumringen von 19° auf 4° (Abb. 1d). Dies zeigt, daß  $4$  seine Konformation so verändern kann, daß das  $\pi$ -elektronenreiche Substrat  $3a$  im  $\pi$ -elektronenarmen Hohlraum zu liegen kommt. Diese stereoelektronisch induzierte Anpassung<sup>[4]</sup> stört jedoch nicht die Gesamtstruktur mit ihren Kanälen. Die relative Lage der vier PF $_6^-$ -Ionen und der zwei MeCN-Moleküle bleibt unverändert (Abb. 2)<sup>[1]</sup>. Diese befinden sich sandwichartig in festen Positionen zwischen dem oberen Rand eines Tetrakations und dem unteren Rand des darüber angeordneten, was auf eine starke Pol-Pol- und Pol-Dipol-Wechselwirkung hindeutet.

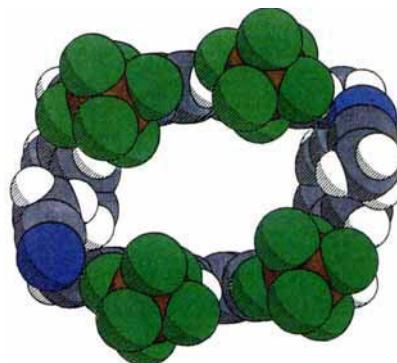


Abb. 2. Raumerfüllende Darstellung eines Teils der endlosen gestapelten Kanäle von  $4$  mit der Torusanordnung der vier PF $_6^-$ -Ionen und der zwei MeCN-Moleküle (H = weiß, C = grau, N = blau, P = braun, F = grün).

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> von  $4 \cdot 4 \text{PF}_6 \cdot 2 \text{MeCN} \cdot 3c$  (Abb. 3) ergab, daß ein Molekül des neutralen Brenzcatechindimethylethers in den Hohlraum von  $4$  aufgenommen wird. Im Gegensatz zu  $3a$ , das sich im Symmetriezentrum von  $4$  befindet, ist  $3c$  aber versetzt<sup>[5]</sup>. Als Folge davon ragen die Brenzcatechinringe über die Ränder von  $4$  hinaus, obgleich die Sauerstoffatome der Methoxygruppen ähnliche Positionen wie die des Hydrochinon-dimethylethers in  $4 \cdot 3a$  (Abb. 1c) einnehmen. Diese Abweichung von der Symmetrie<sup>[4]</sup> ist ein Hinweis darauf, daß  $4$  auch Komplexe mit 1,5-Dimethoxynaphthalin und verwandten Substraten eingehen könnte.

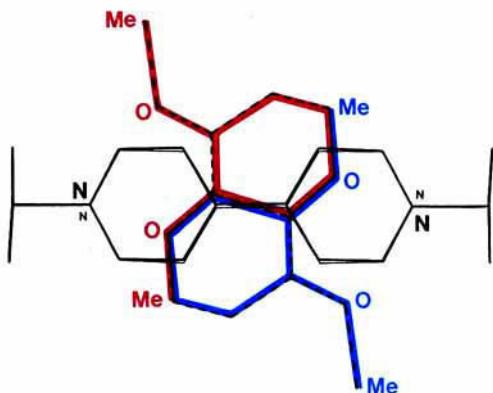


Abb. 3. Gerüstdarstellung von  $4 \cdot 3c$  mit Blickrichtung senkrecht zur Ebene von  $3c$ , die die vom Symmetriezentrum von  $4$  abweichende Anordnung von  $3c$  ebenso zeigt wie das Herausragen von  $3c$  über den oberen und unteren Rand des Torus von  $4$ . Ein Moleköl  $3c$  ist rot, das andere blau gezeichnet. Kristalldaten: monoklin,  $a = 11.076(3)$ ,  $b = 19.805(9)$ ,  $c = 13.962(5)$  Å,  $\beta = 111.57(2)^\circ$ ,  $V = 2848$  Å $^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$  (das Moleköl ist gegenüber einem Symmetriezentrum versetzt),  $\rho = 1.44$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 23$  cm $^{-1}$ , 3281 unabhängige beobachtete Reflexe mit ( $|F_0| > 3\sigma|F_0|$ ,  $2\theta \leq 116^\circ$ ),  $R = 0.097$ ,  $R_{\text{w}} = 0.110$ .

Mit dem AMBER-Kraftfeld<sup>[6]</sup> molekülmechanisch berechnete Geometrien und mit AM1-SCF-MO-Methoden<sup>[7]</sup> berechneten Atomladungen (Abb. 4) sagen eine Struktur des Komplexes  $4 \cdot 3a$  voraus, die fast identisch mit der experimentell gefundenen ist.

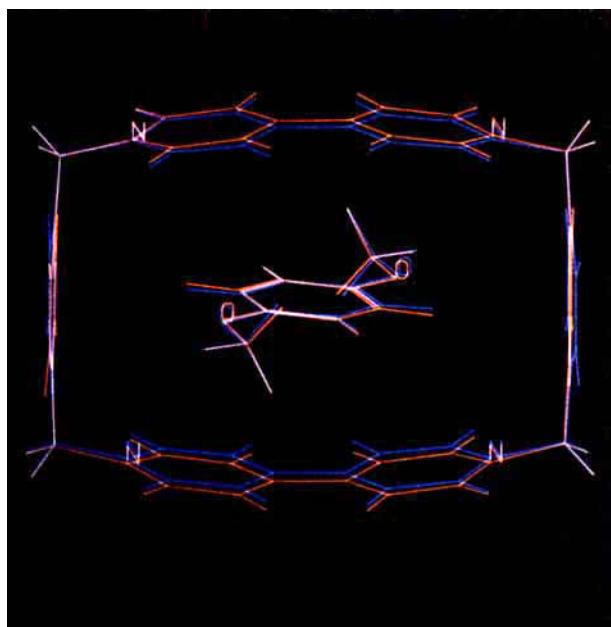


Abb. 4. Vergleich der berechneten Struktur (rot) von  $4 \cdot 3a$  mit der durch Kristallstrukturanalyse erhaltenen (blau).

Für den größten Teil der bekannten<sup>[8]</sup> Cyclophanwirte gilt, daß sie genauso leicht Clathrate durch Einschub von Substratmolekülen in das Kristallgitter zwischen zwei Wirtmolekülen bilden wie durch Einschluß in den Hohlraum eines Wirtmoleküls. Im Gegensatz dazu ist  $4 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 2\text{MeCN}$ , wahrscheinlich aufgrund der einzigartigen sterischen und elektronischen Eigenschaften von  $4$ , ein billiger synthetischer Rezeptor, der möglicherweise eine breite Palette von Substraten aufnehmen kann. Eine weitere faszinierende Eigenschaft von  $4$  ist dessen Neigung zur Bildung von Kanalstrukturen im kristallinen Zustand, in dem die starren Tetrakationen Stapel bilden, die elektrostatisch durch vier  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen und zwei neu-

trale MeCN-Moleküle zusammengehalten werden, und zwar unabhängig vom Substrat, das den Hohlraum von  $4$  besetzt. Diese Art der Kristallpackung ist charakteristisch für viele der Einschlußverbindungen von Cyclodextrinen<sup>[9]</sup>. In diesen natürlichen vorkommenden Rezeptoren stabilisieren intermolekulare Wasserstoffbrücken die Stapel. Wie die Cyclodextrine bildet auch  $4 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 2\text{MeCN}$  Einschlußverbindungen mit einer Vielzahl von Substraten, von denen einige (z. B.  $3c$ ) in die polaren Rezeptorkanäle hinein- und wieder aus diesen hinausdiffundieren können. Die dabei erwarteten Farbänderungen können unter bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen<sup>[10]</sup> beobachtet werden. Hier repräsentiert sich also eine neue Klasse von Wirtverbindungen, die Charakteristika von Zeolithen aufweisen, aber aus organischen und anorganischen Ionen aufgebaut sind und neutrale organische Moleküle einschließen können<sup>[11]</sup>. Daß  $4$  in Lösung nur schwache Komplexe bildet, hat weitreichende Konsequenzen für dessen mögliche Verwendung als Katalysator.

#### Arbeitsvorschrift

$4 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3a$  und  $4 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3c$ : In getrennten Experimenten gab man äquimolare Mengen von je 1 mg  $3a$  oder  $3c$  zu Lösungen von 9 mg  $4 \cdot 4\text{PF}_6$  in 0.7 mL MeCN. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $4 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3a$  und  $4 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3c$  erhielt man durch Dampfdiffusion von  $i\text{Pr}_2\text{O}$  in die tiefroten Lösungen. Beim Versuch, den Schmelzpunkt von  $4 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3a$  zu bestimmen, beobachteten wir folgendes: 1) Innerhalb von 5 min wurden die transparenten Kristalle dunkel und im Temperaturbereich von 87–92°C undurchsichtig. 2) Nach weiteren 10 min bei steigender Temperatur bis 145°C verloren die Kristalle langsam ihre Farbe, bis sie 3) nach 15 min Temperatursteigerung bis 175°C völlig farblos waren. 4) Schließlich zersetzten sie sich bei einer Temperatur > 275°C. Bei dem Versuch, den Schmelzpunkt von  $4 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3c$  zu bestimmen, beobachteten wir einen ähnlichen Vorgang: 1) Die transparenten Kristalle wurden dunkel und bei ca. 90°C undurchsichtig. 2) Nach 8 min im Temperaturbereich von 90 bis 110°C verloren die Kristalle langsam ihre rote Farbe bis sie völlig farblos waren. 3) Schließlich zersetzten sie sich bei einer Temperatur > 275°C, wie wir das auch bei  $4 \cdot 4\text{PF}_6$  beobachteten [1]. In einem weiteren Experiment erhitzten wir 9 mg  $4 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 2\text{MeCN} \cdot 3a$  langsam im Vakuum (0.03 Torr): Bei etwa 100°C verschwand die rote Farbe. Im anschließend aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachteten wir nur noch die Signale von  $4 \cdot 4\text{PF}_6$ . Frische farblose Kristalle (14 mg) von  $4 \cdot 4\text{PF}_6$  nahmen unter einer Atmosphäre von  $3c$  innerhalb von 3 Tagen langsam eine rote Farbe an. Nach 14 Tagen zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, daß  $4 \cdot 4\text{PF}_6$  und  $3c$  im Verhältnis 1:1 anwesend waren.

Eingegangen am 16. Juni 1988 [Z 2816]

- [1] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 11.
- [2] Die Numerierung der Verbindungen ist die gleiche wie in der vorstehenden Kurzmitteilung [1], in der auch die Strukturformeln zu finden sind.
- [3] Nicolet-R3m-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse 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.
- [4] Die maßgeblichen bindenden Wechselwirkungen sowohl in  $4 \cdot 3a$  als auch in  $4 \cdot 3c$  sind 1) Dispersionskräfte einschließlich CT-Wechselwirkungen (B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavereh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1064; J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 467), die von den zwei Paraquat-Einheiten ausgehen, die zu den parallel angeordneten Dimethoxybenzol-Molekülen einen Abstand von ca. 3.45 Å aufweisen (siehe z. B. Abb. 1d), und 2) elektrostatische edge-to-face-Wechselwirkungen vom „T-Typ“ (R. O. Gould, A. M. Gray, P. Taylor, M. D. Walkinshaw, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5921; S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science (Washington)* 229 (1985) 23; *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7995; A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1070; G. J. Moody, R. K. Owusu, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, J. D. R. Thomas, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 99 (1987) 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 890) zwischen den para-Phenylengruppen und den dazu orthogonalen Dimethoxybenzolmolekülen (Abb. 1c und 3) mit Abständen zwischen den jeweiligen Zentren von 5.1 und 4.8 Å für  $4 \cdot 3a$  bzw.  $4 \cdot 3c$ .

- [5] Die Verzerrung von **4** in **4·3c** ist die gleiche wie in **4·3a**. Die Stapelung der Tetrakationen **4** und der Verbund mit den Anionen und den MeCN-Molekülen ist ebenfalls gleich.
- [6] P. A. Kollman, S. J. Weiner, D. T. Nguyen, D. A. Case, *J. Comput. Chem.* 1 (1986) 230.
- [7] QCPE-Programm Nr. 506. Siehe auch M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [8] F. Diederich, *Angew. Chem.* 100 (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 362, zit. Lit.
- [9] W. Saenger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 344; W. Saenger in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Mac-Nicol (Hrsg.): *Inclusion Compounds*, Vol. 2, Academic Press, London 1984, S. 231.
- [10] Die Bedingungen, unter denen der Brenzcatechindimethylester **3c** aus **4·4PF<sub>6</sub>·2MeCN·3c** herausdiffundiert, bzw. in **4·4PF<sub>6</sub>·2MeCN** hineindiffundiert, sind in der Arbeitsvorschrift beschrieben. Die Leichtigkeit der Diffusion von **3c** im Vergleich zum Hydrochinon-dimethylether **3a** zeigt 1) die Fehlordnung von **3c** in Kristall von **4·4PF<sub>6</sub>·2MeCN·3c** und 2) der niedrigere  $K_a$ -Wert ( $8.1 \text{ M}^{-1}$ ) für die 1:1-Komplexbildung zwischen **3c** und **4·4PF<sub>6</sub>** in MeCN-Lösung. Interessanterweise waren auch alle Versuche vergeblich, durch FAB-MS Hinweise auf eine Komplexbildung zwischen **3a** oder **3c** und **4·4PF<sub>6</sub>** zu erhalten, obwohl diese Methode mit großem Erfolg für den Nachweis nicht-kovalenter Komplexe eingesetzt wurde, beispielsweise 1) zwischen Kronenethern und Metallkationen (R. A. W. Johnstone, M. E. Rose, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1286; R. A. W. Johnstone, I. A. S. Lewis, M. E. Rose, *Tetrahedron* 39 (1983) 1597; P. D. Beer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1115; D. W. Anderson, P. R. Ashton, R. M. Black, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1988, 904), organischen Substraten (B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1987, 1064; P. R. Ashton, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1987, 1066) und metallorganischen Substraten (B. L. Allwood, H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, R. Zarzycki, *ibid.* 1987, 1054; D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 99 (1987) 698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 693) und 2) zwischen methylierten Cyclodextrinen (P. R. Ashton, J. E. Stoddart, R. Zarzycki, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2103) und organischen Ammoniumsalzen, Organometall-Kationen und neutralen Organometallverbindungen. Proben der Komplexe zwischen **3a** oder **3c** und **4·4PF<sub>6</sub>** in einer Matrix von Sulfolan/3-Nitrobenzylalkohol (3:1 v/v) auf rostfreiem Stahl, ein Primäratomstrahl von  $Xe^+$  (8 keV) in einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer gekoppelt mit einer DS55-Datenstation, lieferten nur Hinweise auf das Rezeptor-Ion  $[M - PF_6]^+$  bei  $m/z$  955 [1]. Wenn man bedenkt, daß 1:1-Komplexe von Kronenethern  $K_a$ -Werte (in organischen Solventien) von  $10^3$ – $10^7 \text{ M}^{-1}$  aufweisen und bei methylierten Cyclodextrinen  $K_a$ -Werte (in Wasser) von ca.  $10^3$  gemessen wurden, während **4·3a** und **4·3c** (in Acetonitril)  $K_a$ -Werte von nur ca. 10 aufweisen, so ist es nicht verwunderlich, daß man keine komplexierten positiven Ionen durch FAB-MS findet. Diese Beobachtung stützt die Ansicht, daß diese Technik zu halbquantitativen Aussagen über die Komplexierungsstärken geeignet ist.
- [11] Die Strukturen von **4·4PF<sub>6</sub>·2MeCN·3a** und **4·4PF<sub>6</sub>·2MeCN·3c** im Kristall zeigen Eigenschaften von Clathraten und Einschlüsseverbindungen. Damit ähneln sie der vor kurzem veröffentlichten Struktur im Kristall von  $[\text{NH}_4]_4[\text{Calix}[4]\text{arylsulfonat}][\text{MeOSO}_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  [S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 610].

## Ein neuer Typ kationischer Wirtmoleküle mit $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften\*\*

Von Manfred Bühner, Wolfram Geuder,  
Willi-Kurt Gries, Siegfried Hünig\*,  
Michael Koch und Thomas Poll

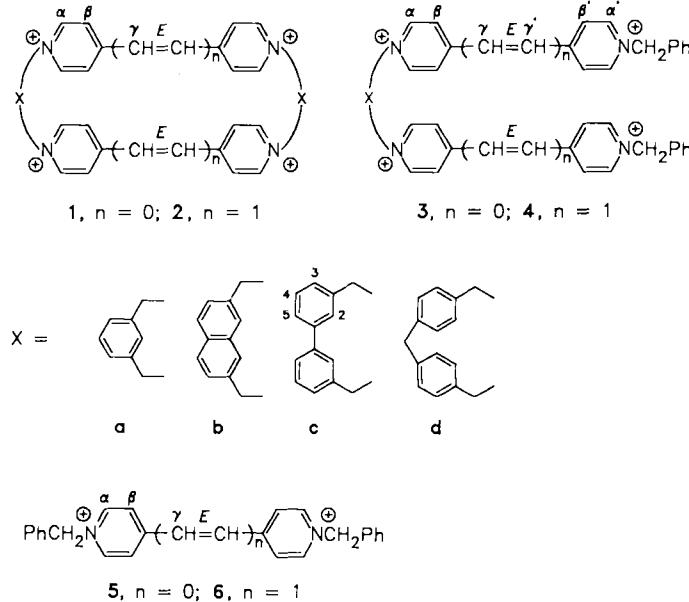
Professor Friedrich Cramer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die positiven Ladungen makroheterocyclischer Onium-Wirtverbindungen sind nach zwei Richtungen genutzt wor-

den: Entweder um Anionen in den Wirtmolekülen zu binden<sup>[1,2]</sup> oder um Makrocyclen wasserlöslich zu machen; sie können dann in wässriger Lösung in ihrem hydrophoben Hohlraum lipophile Gäste wie Chloroform, Durol, Naphthalin-Derivate und mehrkernige Arene, aber auch Cycloaliphaten wie *trans*-1,4-Cyclohexandiol und Adamantanol aufnehmen<sup>[3,4]</sup>.

Da die meisten kationischen Wirtmoleküle auf eine mehrseitige Umklammerung des Gastes zugeschnitten sind<sup>[1–3]</sup>, wird bei passender Wirt-Gast-Komplementarität die Komplexstabilität vorwiegend durch van-der-Waals-, elektrostatische und hydrophobe Wechselwirkungen<sup>[4]</sup> bestimmt. Aromatische Gastmoleküle können zusätzlich durch Elektronen-Donor-Acceptor(EDA)-Effekte (Polarisations- und elektrostatische Wechselwirkungen) fester gebunden werden. Die schwachen Donoreigenschaften der alkylsubstituierten Benzol- und/oder Anisol-Einheiten der bekannten Wirtverbindungen mit vorgegebener Struktur reichen jedoch nicht aus, um selbst mit starken Acceptor-Gastverbindungen Charge-Transfer(CT)-Komplexe zu bilden<sup>[5]</sup>. Erst wenn man Dibenzo[30–34]Kronenether als Wirt für 2,2'- und 4,4'-Bipyridinium-Ionen anbietet, entstehen Komplexe mit CT-Stabilisierung<sup>[5]</sup>. Bipyridinium-Ionen sind so starke  $\pi$ -Aczeptoren, daß z. B. bereits aus **5** (jedoch Me statt PhCH<sub>2</sub>) und Hydrochinon<sup>[6]</sup>, *p*-Phenyldiamin<sup>[7]</sup> oder mehrkernigen Arenen<sup>[7]</sup> CT-Komplexe entstehen.

Unter Umkehrung der Rollen von Wirt und Gast stellen wir nun die Tetrakationen **1** und **2** als Wirtverbindungen vor, in denen zwei 4,4'-Bipyridinium- bzw. 1,2-Bis(4-pyridinium)ethen-Einheiten parallel angeordnet sind, so daß sie flache Gastmoleküle sandwichartig binden können. **1** und **2** sollten mit  $\pi$ -Donor-Gastverbindungen außer EDA-auch CT-Komplexe bilden.



Folgende Variationen der Werte wurden erprobt: 1)  $\pi$ -System: unterschiedliche Länge (**1**, **2**). 2) Brücke X: a) gleiche Länge, aber unterschiedliche Beweglichkeit (**b**, **c**, siehe unten); b) unterschiedliche Länge (**b**, **c** gegenüber **d**). Als Vergleichsstoffe dienten die tetrakationischen Cyclophane **1a**<sup>[8]</sup> und **2a**, die einfach verbrückten Derivate **3a**<sup>[8]</sup>–**3d** und **4a**–**d** sowie die dikationischen Grundsysteme **5** und **6**.

Die neuen Oniumverbindungen wurden nach bewährtem Schema synthetisiert<sup>[8–10]</sup>. Danach werden zunächst

[\*] Prof. Dr. S. Hünig, Dr. W. Geuder, Dr. W.-K. Gries, Dipl.-Chem. M. Koch  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg  
Dr. M. Bühner, Dr. T. Poll  
Physiologisch-chemisches Institut der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.