

SePh_2)₂^[15]. Die Cr-Cr-Abstände von 3.41 Å in der Tellur-Verbindung sowie von 3.207 und 3.175 Å in den unabhängigen Anionen der Selen-Verbindung sind wesentlich länger als eine Cr-Cr-Bindung. Die effektiven magnetischen Momente des Selenido- sowie des Tellurido-Clusters weisen mit 5.25 bzw. 5.74 (300 K) auf 3/2-Spinsysteme mit starker antiferromagnetischer Kopplung hin^[16].

Molekulare Chromchalkogenide waren bisher nicht bekannt; allerdings gibt es zahlreiche Festkörper-Chromsele-nide und -telluride^[7], die aber nicht alle strukturell charakterisiert sind^[17]. CrSe und CrTe kristallisieren beispielsweise im NiAs-Typ^[18]. Ein Chromtellurid der Zusammensetzung CrTe_3 ^[19] weist eine komplizierte Struktur mit oktaedrisch koordinierten Cr³⁺-Ionen und Schichten aus Te_2^{2-} , Te_3^{2-} sowie Te^{2-} -Ionen auf. Die Cr-Te- und Te-Te-Abstände in dieser Verbindung ähneln denen in $[\text{Cr}_3\text{Te}_{24}]^{3-}$.

Eingegangen am 24. Mai,
veränderte Fassung am 13. September 1988 [Z 2776]

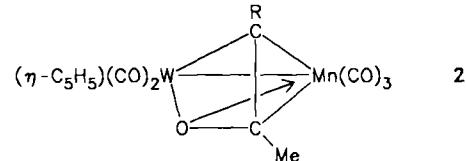
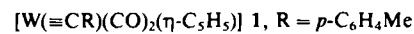
- [1] A. Meerschaert, J. Rouxel in J. Rouxel (Hrsg.): *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 205.
- [2] H. Strasheit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* 89 (1984) L11.
- [3] R. W. M. Wardle, C.-N. Chau, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1859.
- [4] C.-N. Chau, R. W. M. Wardle, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2740.
- [5] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 742.
- [6] A. Müller, *Polyhedron* 5 (1985) 323.
- [7] P. Böttcher, *Angew. Chem.* 100 (1988) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 759.
- [8] W. A. Flomer, S. C. O'Neal, A. W. Cordes, D. Jeter, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 969.
- [9] S. C. O'Neal, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1971.
- [10] W. A. Flomer, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3682.
- [11] Arbeitsvorschrift: Zu einer Mischung aus 250 mg (0.790 mmol) K_2Se_3 , 125 mg (0.790 mmol) CrCl_3 und 660 mg (1.158 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PBr}$ gibt man unter Argon 20 mL DMF. Die rote Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 1 h gerührt, filtriert und anschließend mit 5 mL THF überschichtet. Nach einer Woche können 200 mg große schwarze Kristalle isoliert werden (Ausbeute 25%, bezogen auf eingesetztes Cr). Das Tellurid wird ähnlich gewonnen, doch ist hier ein $\text{K}_2\text{Te}_3:\text{CrCl}_3$ -Verhältnis von 3:1 erforderlich; außerdem fällt es meist mikrokristallin an. Geeignete Einkristalle erhält man eher, wenn man die berechnete Menge Tellurid und Phosphoniumsalz in DMF vorlegt und CrCl_3 hinzufügt. Das Selenid fällt hingegen schon bei langsamer Zugabe von THF zur Reaktionslösung in großen Kristallen an.
- [12] Kristallstrukturdaten: a) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Cr}_3\text{Se}_{24}]$: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.971(5)$, $b = 14.208(3)$, $c = 25.756(5)$ Å, $\alpha = 74.17(2)$, $\beta = 86.04(4)$, $\gamma = 84.83(2)$, $V = 4893(3)$ Å³, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 92.25$ cm⁻¹, Verfeinerung mit 2275 Reflexen mit $2\theta \leq 45^\circ$ und $F_0^2 > 3\sigma(F_0)$ bis $R(R_w) = 0.0833$ (0.0967) für 349 verfeinerte Parameter [$w = 1/(F^2 + 0.001 F^2)$] und mit den Phenylresten als starren Gruppen. b) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3[\text{Cr}_3\text{Te}_{24}]$: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.749(5)$, $b = 14.328(5)$, $c = 20.395(5)$ Å, $\alpha = 72.09(4)$, $\beta = 80.87(3)$, $\gamma = 73.24(4)^\circ$, $V = 2853(3)$ Å³, $Z = 1$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 63.65$ cm⁻¹; Strukturlösung und Verfeinerung mit 2978 Reflexen mit $2\theta \leq 45^\circ$ und $F_0^2 > 3\sigma(F_0)$ bis $R(R_w) = 0.0636$ (0.0808). Die Strukturlösung des Tellurids wurde durch die Fehlordnung eines der drei $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ -Ionen über einem Inversionszentrum behindert. Im letzten Stadium der Verfeinerung wurde ein idealisiertes Molekülmodell an die beobachteten Maxima aus der Differenz-Fourier-Synthese angepaßt. Weder durch Änderungen der Geometrie des fehlgeordneten Kations noch durch dessen vollständige Entfernung aus dem Strukturmodell ändern sich die Strukturparameter des Anions. Der relativ große Abstand des Phosphoratoms vom Inversionszentrum von 3.57 Å zeigt, daß der von ihm beanspruchte Hohlraum des Gitters viel größer als notwendig ist. Möglicherweise könnte der verbleibende Raum durch ein Solvensmolekül ausgefüllt sein, doch ein Nachweis gelang uns nicht. Auch können wir kein zufriedenstellendes Modell für die Fehlordnung anbieten. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53331, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] J. R. Nicholson, R.-J. Wang, J. C. Huffman, G. Christou, C.-H. Chang, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1781.
- [14] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984, S. 728.

- [15] J. Rott, E. Guggolz, A. Rettmeier, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 13.
- [16] C. J. O'Connor, J. W. Kolis, unveröffentlicht.
- [17] F. Hulliger in M. O'Keefe, A. Navrotsky (Hrsg.): *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II*, Academic Press, New York 1981, S. 297.
- [18] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984, S. 1315.
- [19] K. O. Klepp, H. Ipser, *Angew. Chem.* 94 (1982) 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 911; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 2004.

Acyl-Alkylidin-Verknüpfung bei der Synthese zweikerniger Komplexe**

Von Ian J. Hart, John C. Jeffery, Rachel M. Lowry und F. Gordon A. Stone*

Hauptprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese sind α -Olefine und primäre Alkohole^[1]. Der Carbid/Methylen-Mechanismus^[2], der über Methyldien-Zwischenstufen verlaufen sollte, erklärt zufriedenstellend die Bildung der terminalen Alkene. Die primären Alkohole und die anderen Sauerstoff enthaltenden Produkte wie Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Ester müssen jedoch in einer Reaktionssequenz entstehen, bei der CO unvollständig reduziert wird^[2]. Ein weitgehend akzeptierter Mechanismus, der die Bildung der sauerstoffhaltigen Produkte erklärt, basiert auf der Insertion von CO in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung^[3]. Wir berichten hier über die ersten Acyl-Alkylidin-Kupplungen, bei denen eine CC-Bindung geknüpft wird^[4]. Die Acylliganden entstehen durch Alkylwanderung an einen einkernigen Metallkomplex. Die Endprodukte enthalten organische Liganden mit ungewöhnlichen Bindungseigenschaften.



Der Alkylidinwolfram-Komplex 1 reagiert in siedendem Toluol mit $[\text{Mn}(\text{Me})(\text{CO})_5]$ zum MnW-Komplex 2, der spektroskopisch^[5] und durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[6a] charakterisiert wurde. Acyl- und Alkylidinliganden werden bei der Reaktion zu einem $\text{RCC}(\text{O})\text{Me}$ -Brückenliganden verknüpft. Bemerkenswert ist, daß es sich bei diesem Liganden formal um einen 6e-Donor handelt. Das ehemalige Alkylidin-Kohlenstoffatom C10 überbrückt in 2 die W-Mn-Bindung, während C9 und O9 des inserierten CO an das Mangan- bzw. Wolframatom gebunden sind. Komplettiert werden die Bindungsverhältnisse durch eine dative Bindung von O9 an das Manganatom. Diese ungewöhnliche Koordination bewirkt einen sehr kurzen W-Mn-Abstand (2.696(1) Å), der fast 0.3 Å kürzer als die einzige bekannte W-Mn-Bindung ist (2.9939(8) Å)^[7]; dies spricht für eine W-Mn-Einfachbindung. Offensichtlich verursacht der $\text{RCC}(\text{O})\text{Me}$ -Ligand die starke Annäherung der beiden Metallatome. Bemerkenswert ist ebenfalls die Verlängerung der C9-O9-Bindung der Acylgruppe auf

[*] Prof. Dr. F. G. A. Stone, I. J. Hart, Dr. J. C. Jeffery, R. M. Lowry
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom U.K. Science and Engineering Research Council gefördert.

1.398(6) Å. Entsprechende Bindungen nichtkoordinierter Mn-Acylliganden sind 1.20–1.22 Å lang^[8].

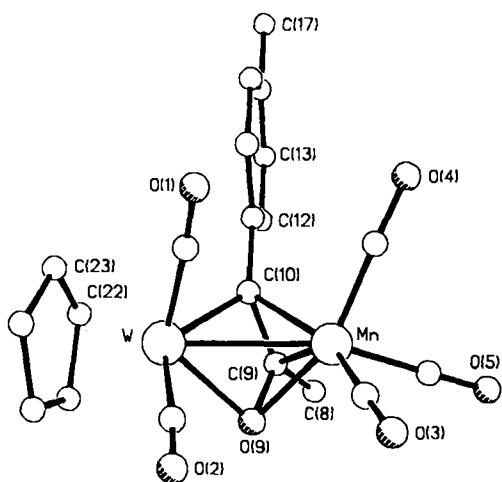
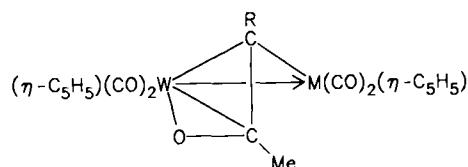


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-Mn 2.696(1), Mn-C9 2.115(6), Mn-O9 2.043(4), W-O9 2.148(4), C9-O9 1.398(6); O9-C9-C10 105.5(4).

Die Bildung von 2 muß von einer Wanderung der mangangebundenen Methylgruppe zu einem CO-Liganden eingeleitet werden, wobei der ungesättigte, instabile Komplex $[\text{Mn}(\text{C}(\text{O})\text{Me})(\text{CO})_4]$ entsteht, der dann von 1 über die $\text{W}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung koordiniert werden kann. CC-Verknüpfung und Abspaltung eines CO-Liganden führen schließlich zu 2.



3a, M = Mo, R = *p*-C₆H₄Me

3b, M = W, R = *p*-C₆H₄Me

3c, M = Mo, R = *o*-C₆H₄OMe

Mit $[\text{M}(\text{Me})(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (M = Mo, W) reagiert 1 unter UV-Bestrahlung zu den Zweikernkomplexen 3a, b^[9]; analog lässt sich das durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierte 3c (Abb. 2)^[6b] aus $[\text{W}(\equiv\text{C}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ und $[\text{Mo}(\text{Me})(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ herstellen. Auch hier sind Acyl- und Alkylidinligand zu μ -RCC(O)Me-Fragmenten verknüpft, aber die Art der Bindung zu den Metallzentren ist völlig anders als im Komplex 2. In 3 verbrückt das Alkylidin-Kohlenstoffatom zwar ebenfalls die Metall-Metall-Bindung, aber die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome der Acylgruppe sind beide an dasselbe Metallzentrum gebunden. Eine Metall-Metall-Donorbindung führt zu einer Absättigung beider Metallzentren gemäß der 18-Elektronen-Regel.

Nachdem wir schon früher über die Verwendbarkeit des Alkylidinkomplexes 1 zur Herstellung von Metallclustern berichtet haben^[10], gelang es uns also nun, mit 1 Komplexe mit ungewöhnlichen organischen Liganden zu synthetisieren^[11].

Arbeitsvorschriften

2: Eine Lösung von 0.41 g (1 mmol) 1 und 0.21 g (1 mmol) $[\text{Mn}(\text{Me})(\text{CO})_3]$ in ca. 20 mL Toluol wird unter N_2 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in ca. 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und über eine Säule (2 × 10 cm) chromatographiert (Aluminimumoxid; CH_2Cl_2 /Petrolether 3 : 1). Die gelbe Fraktion wird gesammelt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt; der Rückstand wird in ca. 5 mL CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung mit ca. 25 mL Petrolether versetzt und auf -78°C abgekühlt. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung erhält man gelbes, mikrokristallines 2 (0.53 g, 90%).

3: Eine Lösung von 0.41 g (1 mmol) 1 und 0.26 g (1 mmol) $[\text{Mo}(\text{Me})(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ in Toluol wird unter N_2 auf 0°C abgekühlt und 12 h mit UV-Licht bestrahlt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in ca. 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und über eine Säule (2 × 15 cm) chromatographiert (Aluminimumoxid; CH_2Cl_2 /Petrolether 4 : 1). Die purpurre Fraktion wird gesammelt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt; der Rückstand wird in CH_2Cl_2 (ca. 5 mL) gelöst und mit Petrolether (ca. 25 mL) versetzt. Nach Aufarbeitung wie bei 2 erhält man purpurotes, mikrokristallines 3a (0.32 g, 48%). Analog erhält man aus 0.41 g (1 mmol) 1 und 0.35 g (1 mmol) $[\text{W}(\text{Me})(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 3b (0.24 g, 32%) sowie aus 0.42 g (1 mmol) $[\text{W}(\equiv\text{C}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ und 0.26 g (1 mmol) $[\text{Mo}(\text{Me})(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ 3c (0.31 g, 45%).

Eingegangen am 8. August,
ergänzte Fassung am 29. August 1988 [Z 2915]

- [1] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 88 (1976) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 136.
- [2] R. P. A. Sneedon in E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, New York 1982, Vol. 8, S. 40–73; W. A. Hermann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
- [3] F. Calderazzo, *Angew. Chem.* 89 (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 299.
- [4] Acyl-Alkylidin-Verknüpfungen mit Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsbildung sind bekannt; siehe E. O. Fischer, J. Chen, U. Schubert, *Z. Naturforsch.* B37 (1982) 1284.
- [5] Ausgewählte NMR-Daten (CDCl_3): ^1H , δ = 2.14, 2.33 ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$ und $p\text{-Me}$); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$, δ = 226.4, 226.0 (WCO), 223.3 (MnCO), 142.0 ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$), 106.4 (CR), 25.1 ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$), 21.0 ($p\text{-Me}$).
- [6] a) 2, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{MnO}_6\text{W}$, $M = 590.1$; triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$ (Nr. 2), $Z = 2$, $a = 8.210(2)$, $b = 8.413(2)$, $c = 14.887(3)$ Å, $\alpha = 97.16(2)$, $\beta = 94.32(2)$, $\gamma = 106.09(2)$ °, $V = 973.8(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.01$ g cm⁻³, $F(000) = 564$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 66.86$ cm⁻¹; $2\theta \leq 50^\circ$ (Mo_K , $\lambda = 0.71069$ Å, Wyckoff- ω -Scans, 293 K), 3098 absorptionskorrigierte Reflexe ($F \geq 5\sigma(F)$). Verfeinerung aller schweren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, der H-Atome auf idealisierten Positionen, $R_1 = 0.028$, $R_2 = 0.029$; b) $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{MoO}_6\text{W} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 769.1$; triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$ (Nr. 2), $Z = 2$, $a = 13.344(4)$, $b = 9.191(3)$, $c = 11.164(3)$ Å, $\alpha = 100.51(2)$, $\beta = 75.86(2)$, $\gamma = 95.07(2)$ °, $V = 1304.0(6)$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.96$ g cm⁻³, $F(000) = 740$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 52.16$ cm⁻¹; $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 4206 absorptionskorrigierte Reflexe ($F \geq 2.5\sigma(F)$). Verfeinerung aller schweren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, der H-Atome auf idealisierten Positionen, ausgenommen der H-Atome der CH_2Cl_2 -Moleküle, die ausgeschlossen wurden, $R_1 = 0.030$, $R_2 = 0.033$. c) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, Großbritannien, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. d) Die Berechnungen wurden an einem Data-General-Eclipse-Computer mit dem SHELLXTL-Programm durchgeführt.
- [7] N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 279 (1985) 419.
- [8] C. P. Casey, C. A. Bunnell, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 43.

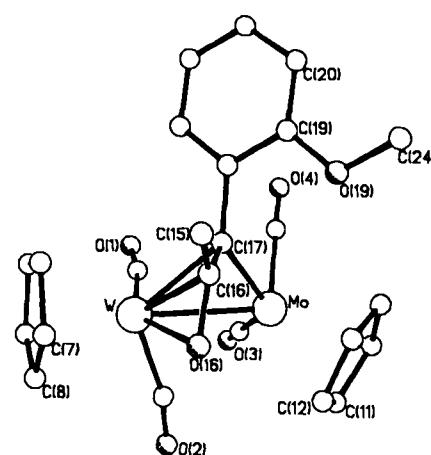
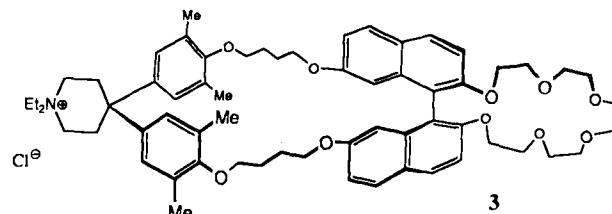
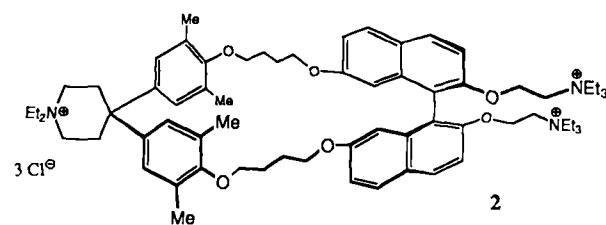
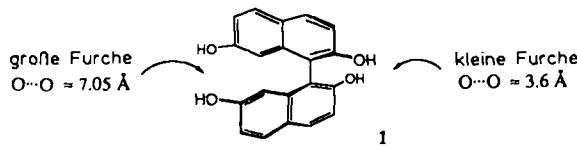


Abb. 2. Struktur von 3c im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-W 2.935(1), W-C16 2.370(4), W-O16 2.157(4), C16-O16 1.321(7); O16-C16-C17 115.9(5).

- [9] Ausgewählte NMR-Daten (CDCl_3): **3a**: ^1H , $\delta = 1.94, 2.28$ ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$ und $p\text{-Me}$); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$, $\delta = 242.4, 239.9$ (MoCO), 237.5, 212.4 (WCO), 170.7 ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$), 117.3 (CR), 21.4, 20.9 ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$ und $p\text{-Me}$). **3b**: ^1H , $\delta = 1.96, 2.35$ ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$ und $p\text{-Me}$); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$, $\delta = 232.6, 231.6, 229.0, 207.7$ (CO), 168.7 ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$), 105.5 (CR), 21.1, 20.8 ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$ und $p\text{-Me}$). **3c**: ^1H , $\delta = 1.96$ ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$), 3.94 ($o\text{-Me}$); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$, $\delta = 244.8, 242.5$ (MoCO), 238.4, 215.0 (WCO), 173.8 ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$), 113.5 ($\text{C}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 56.0 ($o\text{-OMe}$), 21.6 ($\text{C}(\text{O})\text{Me}$).
- [10] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 89; *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 529; G. P. Elliott, J. A. K. Howard, T. Mise, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2189.
- [11] D. B. Barratt, S. J. Davies, G. P. Elliott, J. A. K. Howard, D. B. Lewis, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 185; I. J. Hart, A. E. Jardin, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *ibid.* 341 (1988) 391.



Auf 2,2',7,7'-Tetrahydroxy-1,1'-binaphthyl basierende neuartige chirale mono- und ditope cyclophanartige Wirtverbindungen mit einer unpolaren Bindungsstelle**

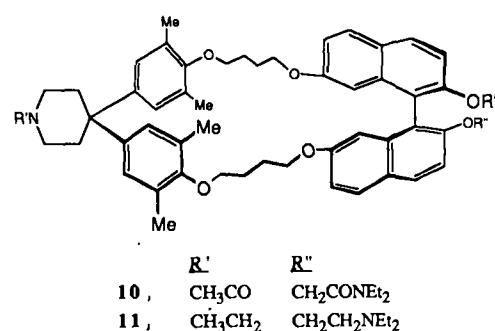
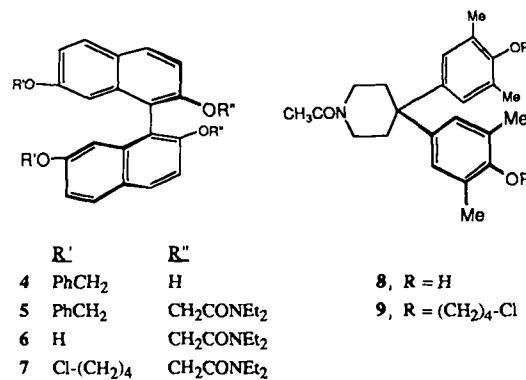
Von François Diederich*, Matthew R. Hester und Mike A. Uyeki

Kürzlich berichteten wir über die Synthese einer optisch aktiven cyclophanartigen Wirtverbindung sowie über diastereomere Einschlußkomplexe mit (*R,S*)-Naproxen und dessen Methylester in wässriger Lösung^[1]. Die niedrige Stabilität dieser Komplexe wurde mit Hilfe von Kraftfeld-Berechnungen auf eine ungenügende Präorganisation^[2] des unpolaren Hohlraums durch die chirale 4-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin-Einheit zurückgeführt. Die nach den Rechnungen energetisch günstigsten Wirkkonformationen ließen keinen Einschluß aromatischer Gastkomponenten im Hohlraum zu. Auf der Suche nach einem wirksameren, leichter zu synthetisierenden und vielseitigeren chiralen Baustein stießen wir auf 2,2',7,7'-Tetrahydroxy-1,1'-binaphthyl **1**^[3], eine ditope Verbindung mit C_2 -Symmetrie und mit zwei verschiedenen großen Furchen. Mit einem $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand von ca. 3.60 Å (bei einem Diederwinkel \varTheta um die Chiralitätsachse von 88°)^[4] eignet sich die kleine Furche („minor groove“) in **1** vorzüglich zur Bildung eines wirksamen Kationen-Bindungszentrums, wie Cram et al. in ihren eindrucksvollen Studien mit optisch aktiven Binaphthyl-Kronenethern gezeigt haben^[5]. Mit einem fast doppelt so großen $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand von ca. 7.05 Å sollte sich die große Furche („major groove“) von **1** dazu eignen, flache Bindungsstellen für Arene zu formen^[1]. Die hier beschriebenen Synthesen und Komplexierungseigenschaften des monotonen Wirts **2** sowie der ditopen Komponente **3** in racemischer Form bestätigen, daß **1** ein vorzüglicher chiraler Baustein für cyclophanartige Wirtverbindungen mit unpolaren Bindungszentren ist^[6,7].

Für die Synthese der neuen Wirts war es notwendig, **1** regioselektiv geschützt darzustellen. Hierzu wurde 7-Benzylxyloxy-2-naphthol mit $\text{Mn}(\text{acac})_3$ oxidativ gekuppelt (CH_3CN , N_2 , 45 °C, 1 d)^[8], wobei das an der großen Furche geschützte Binaphthyl **4** ($\text{Fp} = 104\text{--}106$ °C) in 43% Ausbeute erhalten wurde. Die zur Herstellung des Wirts **2** notwendige Vorstufe **7** wurde dann wie folgt erhalten: **4** wurde mit α -Brom-*N,N*-diethylacetamid zum Diamid **5** ($\text{Fp} = 98\text{--}100$ °C) umgesetzt (DMF, K_2CO_3 , Ausb. 80%); Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppen (10% Pd/C ,

$\text{NH}_4^+\text{HCOO}^-$, MeOH , N_2 , Ausb. 64%) führte zum Binaphthol **6** ($\text{Fp} = 238\text{--}241$ °C), das mit 1,4-Dichlorbutan **7** ($\text{Fp} = 120\text{--}121$ °C) ergab (DMF, Cs_2CO_3 , Ausb. 79%). Die Cyclisierung von **7** mit **8**^[9] lieferte das makrocyclische Triamid **10** (Cs_2CO_3 , DMF, Ausb. 37%; farbloser Schaum), welches mit $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ in 65% zum Triamin **11** ($\text{Fp} = 162$ °C) reduziert wurde. Durch Quartärisierung in reinem Ethyliodid, Anionenaustausch (Dowex, Cl^-) und Umkristallisation aus Aceton/Ether wurde die Zielverbindung **2** ($\text{Fp} = 207\text{--}209$ °C, Zers.) in 87% Ausbeute in Form farbloser hygroskopischer Kristalle erhalten.

Zur Synthese des ditopen Wirts **3** wurde das Binaphthol **4** mit dem Ditosylat des Pentaethylenglykols zum Binaphthyl-Kronenether **12** umgesetzt (NaH , THF, N_2 , Ausb.



[*] Prof. Dr. F. Diederich, M. R. Hester, M. A. Uyeki
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024-1569 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Office of Naval Research gefördert.