

Arbeitsvorschrift

3: Unter Inertgas werden 24 g (0.987 mol) Magnesiumspäne, die durch Verdampfen einiger Körnchen Iod angeätzelt sind, und 48 g (0.387 mol) weißer Phosphor in 400 mL THF erwärmt, bis sich der Phosphor gelöst hat. Ohne Kühlung tropft man unter starkem Rühren innerhalb von 80 min 111 g (0.766 mol) $i\text{PrPCl}_2$ zu, wobei sich die Lösung anfangs grün, dann gelb färbt und nach ca. 16 min zu sieden beginnt. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 h bei Raumtemperatur gerührt; bei Rotfärbung durch Phosphide werden diese mit 40 mL Methylalkohol zersetzt. Man saugt vom Unlöslichen ab, wascht zweimal mit je 100 mL THF nach und entfernt aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird 2 h in 1 L siedendem Cyclohexan gerührt, restliches MgCl_2 abfiltriert und zweimal mit je 100 mL Cyclohexan gewaschen. Entfernen des Lösungsmittels aus den vereinigten Filtraten und Sublimierung von nicht umgesetztem Phosphor bei $90^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr (Vorlage -196°C) ergeben 78 g Isopropylphosphan-Gemisch, die anschließend unter starkem Rühren 29 h bei 190°C thermolysiert werden. Das Thermolysat mit 2.8 Mol-% 3 wird in möglichst wenig Cyclohexan gelöst und portionsweise (je 15–16 g) unter $^3\text{P-NMR}$ - und massenspektrometrischer Kontrolle chromatographiert (Säule 12×7.8 cm; Füllmaterial Al_2O_3 neutral nach Brockmann, Korngröße 0.063–0.200 mm, Aktivitätsstufe II–III der Fa. Merck, bei 220°C unter gelegentlichem Umschütteln 6 h bei 12 Torr ausgeheizt und beim Abkühlen mit Argon begast; Fraktionen: 1. 2 L Cyclohexan, 2. 2 L Cyclohexan/Benzol 10/3, 3. 2 L Cyclohexan/Benzol 5/3, 4. 2 L Benzol, 5. 1 L Benzol/Methylalkohol 10/1; Dauer ca. 8 h). Nach Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten 4. Fraktionen werden 17.4 g Rückstand mit 7.1 Mol-% 1 erhalten. Zur weiteren Anreicherung wird in zwei Portionen erneut chromatographiert (Säule 10×5.8 cm; Füllmaterial unausgeheiztes Al_2O_3 neutral nach Brockmann; Fraktionen: 1. 0.8 L Cyclohexan, 2. 1 L Cyclohexan, 3. 1.5 L Cyclohexan/Benzol 5/3, 4. 0.5 L Benzol/Methylalkohol 10/1; Dauer ca. 5 h). Der Rückstand der 2. Fraktionen (5.5 g mit ca. 30 Mol-% 3) wird nochmals chromatographisch getrennt (Säule 15×5.8 cm; Füllmaterial wie vorstehend; Fraktionen: 1. 0.8 L Cyclohexan, 2. und 3. je 0.3 L Cyclohexan, 4. 0.5 L Cyclohexan, 5. 1 L Benzol/Methylalkohol 10/1; Dauer ca. 4 h). Durch Kristallisation des Rückstandes der 3. und 4. Fraktion (1.0 g mit 35.8 Mol-% bzw. 1.4 g mit 39.9 Mol-% 3) aus jeweils 2 mL THF bei -30°C erhält man nach 3–4 d einen gelben Feststoff (0.5 g bzw. 0.6 g), der beim Umkristallisieren aus jeweils 2 mL THF bei Raumtemperatur nach 2 d durchscheinende Kristallnadeln von THF-haltigem 3 (je 160 mg) ergibt; Gesamtausbeute an THF-freiem 3 200 mg (8% bezogen auf den Anteil im Thermolysat).

Eingegangen am 7. April 1989 [Z 3279]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

3a, 122068-85-3; **3b**, 122169-11-3; **3c**, 122169-12-4; $i\text{PrPCl}_2$, 25235-15-8; P, 7723-14-0.

- [1] Übersicht: M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419.
- [2] G. Fritz, W. Hölderich, *Naturwissenschaften* 62 (1975) 573.
- [3] W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 171.
- [4] W. Höhle, V. Manriquez, C. Mujica, D. Weber, H. G. von Schnering, *Chem. Future Proc. IUPAC Congr.* 29th (Köln 1983) Abstr. S. 36.
- [5] M. Baudler, R. Heumüller, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1306; M. Baudler, R. Heumüller, J. Germeshausen, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 526 (1985) 7.
- [6] Übersicht: M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755.
- [7] Kristallstrukturanalyse von 3: Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 935.7$, $b = 1318.1$, $c = 1390.7$ pm, $\alpha = 98.80$, $\beta = 105.09$, $\gamma = 97.42^\circ$, $V = 1610.7 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, ρ_{eing} = 1.250 g cm $^{-3}$, $F_{000} = 620$; $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.7218$ mm $^{-1}$. CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius), Raumtemperatur, Mo $_{\text{Ka}}$ -Strahlung, $2\theta \leq 50^\circ$, 5648 unabhängige Reflexe, davon 3734 mit $|F_0| \geq 4\sigma(F_0)$. Lösung mit Direkten Methoden (MULTAN 80); Verfeinerung: P, C anisotrop, H-Lagen bisher nicht berücksichtigt (SHELX 76); die endgültige Modellierung des fehlgeordnet eingelagerten Solvens-Moleküls THF steht noch aus; $R = 0.068$, $R_w = 0.099$. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung siehe [8].
- [8] K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Acta Crystallogr. C*, im Druck.
- [9] ^1H -Resonanzen der Methylprotonen von 3 (300.135 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 1.32$ (**3b**, c), 1.30 (**3b**, c), 1.288 (sh, **3a**), 1.275 (**3b**, c), 1.264 (**3a**), 1.257 (sh, **3b**, c), 1.24 (**3a**), 1.22 (**3a**), 1.20 (**3a**), 1.16 (**3b**, c), 1.14 (**3b**, c), 1.12 (**3b**, c), 1.10 (**3a**), 1.06 (**3a**); die übrigen Signale der CH_3 -Protonen sind aufgrund von Überlagerungen nicht beobachtbar.
- [10] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^3\text{P}\}$ -DEPT-NMR (75.469 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 23°C): $\delta = 30.13$ (s, 2CH; **3c**), 29.92 (s, 2CH; **3a**), 29.80 (s, CH; **3b**), 29.64 (s, CH; **3b**), 28.12 (s, CH; **3b**), 27.96 (s, 2CH; **3c**), 24.99 (s, 2CH $_3$; **3a**), 24.86 (s, CH $_3$; **3b**), 24.75 (s, CH $_3$; **3b**), 24.70 (s, CH $_3$; **3b**), 24.66 (s, 2CH $_3$; **3c**), 24.55 (s, 2CH $_3$; **3c**), 24.46 (s, 2CH $_3$; **3a**), 24.32 (s, CH $_3$; **3b**), 23.93 (s, 3CH; **3a**, b), 23.03 (s, CH $_3$; **3b**), 22.95 (s, 3CH $_3$; **3a**, b), 22.74 (s, CH $_3$; **3b**), 22.66 (s, 2CH $_3$; **3a**), 22.62 (s, 2CH $_3$; **3c**), 22.60 (s, 2CH $_3$; **3c**), 22.56 (s, CH $_3$; **3b**).
- [11] M. Baudler, J. Hahn, V. Arndt, B. Koll, K. Kazmierczak, E. Därr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 538 (1986) 7.
- [12] M. Baudler, H. Jachow, J. Germeshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 15.

Dithia-Dikationen aus cyclischen und acyclischen Vorläufern durch Gasphasenoxidation („charge stripping“) von 3e/2c-Radikalkationen**

Von Thomas Drewello, Carlito B. Lebrilla,
Klaus-Dieter Asmus und Helmut Schwarz *

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die interessante 3-Elektronen-2-Zentren(3e/2c)-Bindung ist nicht nur theoretisch eingehend untersucht^[1], sondern auch an vielen Beispielen experimentell verifiziert worden. Insbesondere kationische Spezies dieser Art waren Gegenstand zahlreicher Studien in der Gasphase^[2], in Lösung^[3] sowie in Festkörpern^[4]. Die Ergebnisse lassen keine Zweifel daran, daß dabei sowohl homo- als auch heteronukleare Bindungen der generellen Strukturen **1** bzw. **2** gebildet werden (X, Y: Fragmente mit Schwefel, Selen, Stickstoff, Phosphor, Halogen, Sauerstoff etc.).



Die 3-Elektronen-Hemibindung (formale Bindungsordnung 0.5) kommt dadurch zustande, daß zwei Elektronen ein σ - und ein Elektron ein σ^* -Orbital bevölkern. Die tatsächliche Bindungsstärke wird durch das jeweilige Ausmaß der Überlappung bestimmt, d. h. letztlich durch strukturelle Parameter und die Art der Substituenten. Für $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdots \text{S}(\text{CH}_3)_2^\oplus$ beispielsweise beträgt die experimentell bestimmte S \cdots S-Bindungsstärke ca. 25 kcal mol $^{-1}$ ^[2b, 3j, 3l] in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten Daten^[1b–d]. Qualitativ schlägt sich die Bindungsstärke der 3e/2c-Bindung auch in den λ_{max} -Werten der UV/VIS-Absorptionsspektren nieder. Da λ_{max} in erster Näherung dem $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang proportional ist und die Aufspaltung σ/σ^* mit der Orbitalüberlappung von X,X und X,Y in **1** bzw. **2** zusammenhängt^[1], entspricht eine Blauverschiebung einer Bindungsverstärkung^[3e, k].

Die Tatsache, daß sich ein Elektron der 3e/2c-Bindung bei **1** und **2** in einem σ^* -Orbital befindet, bedeutet, daß es sicherlich leichter als ein normales Bindungselektron entfernt werden kann. Die damit einhergehende Oxidation von **1** und **2** zu den Dikationen **3** bzw. **4** sollte mit einer Bindungsverkürzung zwischen den Heteroatomen einhergehen^[5]. Hierfür gibt es eindrucksvolle Beispiele besonders aus der N/N-Reihe^[4a, 6].



Auch von einigen cyclischen Di- und Polythiaverbindungen ließen sich in Lösung durch Oxidation solche Dikationen herstellen^[3e, d, 7]. Dikationen acyclischer Dithiaverbindungen oder einfacher Thioether konnten hingegen nicht einmal als Transienten gefaßt werden. Hauptursache hierfür ist vermutlich die Tatsache, daß die schwefelzentrierten 3e/2c-Radikalkationen als Vorstufe der Dikationen selbst gute Oxidationsmittel sind und in Lösung generell eher als Elektronenacceptoren fungieren. Daneben können schnelle

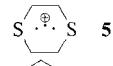
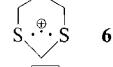
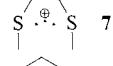
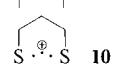
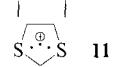
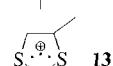
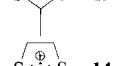
[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. T. Drewello, Dr. C. B. Lebrilla
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Prof. Dr. K.-D. Asmus
Hahn-Meitner-Institut Berlin G.m.b.H., Bereich Strahlenchemie
Postfach 390128, D-1000 Berlin 39

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität gefördert. Wir danken Frau Dr. E. Anklam für die Synthese einiger Dithiaverbindungen.

bimolekulare Prozesse wie Ladungstransfer und Deprotierung für eine verminderte Stabilität eventuell in Lösung gebildeter Dikationen verantwortlich gemacht werden. Vorteilhafter für die Bildung und Stabilisierung von schwefelzentrierten Dikationen ist sicherlich die Gasphase. Im folgenden wird dies für eine Reihe cyclischer und acyclischer Dithiaverbindungen, bei denen die 3e/2c-Bindung intramolekular entstehen kann, exemplarisch gezeigt.

Unterwirft man die Radikalkationen **5–14** (Tabelle 1) einem „charge-stripping“-Experiment^[8], so lassen sich aus allen 3e/2c-Vorläufern die entsprechenden Dikationen gewinnen. Ferner kann aus dem Energiedefizit der Stoßexperimente^[8] die vertikale Ionisierungsenergie IE_v der Reaktion $m^\oplus \rightarrow m^{2\oplus} + e^\ominus$ bestimmt werden.

Tabelle 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_v und λ_{max} -Werte [a] der Dithiaradikalkationen **5–14**.

Radikalkationen	IE_v [eV]	λ_{max} [nm]	$\Delta E(\sigma^*/\sigma)$ [eV]
 5	15.0 ± 0.3	650	1.91
 6	14.1 ± 0.4	600	2.07
 7	13.3 ± 0.2	525	2.36
 8	13.2 ± 0.2	470	2.64
 9	12.7 ± 0.3	450	2.76
 10	12.3 ± 0.3	440	2.82
 11	15.3 ± 0.3	[b]	—
 12	14.3 ± 0.4	650	1.91
 13	15.2 ± 0.2	≈ 650 [c]	≈ 1.9
 14	13.3 ± 0.2	610	2.30

[a] Die λ_{max} -Werte wurden [3,e,f,m] entnommen. [b] Die Lebensdauer von **11** in Lösung ist zu kurz, um λ_{max} exakt ermitteln zu können; vermutlich liegt λ_{max} im nahen IR. [c] Ungenaue Bestimmung mit großer Fehlerbreite wegen kurzer Lebensdauer und niedriger Ausbeute des Radikalkations.

Da bei der Gasphasenoxidation $m^\oplus \rightarrow m^{2\oplus}$ ein Elektron aus dem σ^* -Orbital des 3e/2c-Systems entfernt wird und außerdem die Lage von σ^* – zumindest qualitativ – mit der σ/σ^* Separierung korreliert^[11], liegt die Vermutung nach einem Zusammenhang zwischen IE_v und dem Ausmaß der X,X(X,Y)-Orbitalwechselwirkung nahe. Die in Tabelle 1 aufgeführten experimentellen Werte für IE_v und λ_{max} bestätigen diese Vermutung. Vergleichen wir zunächst die Daten für die Radikalkationen **5–11**: Je mehr die räumliche Struktur die für die Bildung der 3e/2c-Bindung notwendige Orbitalüberlappung begünstigt, d.h. je größer die σ/σ^* -Aufspaltung wird, desto mehr wird λ_{max} ins Blaue verschoben^[13e,m]; desto niedriger ist andererseits aber auch IE_v für das energetisch zunehmend höher gelegene σ^* -Elektron. Extremfälle sind **10**, in dem das stabilisierende Element der Fünfring ist, und das praktisch ebene 1,3-Dithiacyclopentan-Kation **11**, dessen starre Struktur eine p-Orbitalüberlappung zwischen den Schwefelatomen weitgehend verhindert. Vergleicht man

11, 12 und 14, ist die Parallelität zwischen Blauverschiebung und Erniedrigung der Ionisierungsenergie ebenfalls durch sterische Argumente zu erklären. Durch die Einführung von Substituenten in Position 2 (besonders bei geminaler Substitution durch zwei Methylgruppen) wird die molekulare Geometrie zugunsten einer p-Orbitalüberlappung geändert^[13m]. Die durch elektronenspendende Substituenten generell bewirkte Schwächung einer 3e/2c-Bindung^[3k,11] kann hier nicht mit dem strukturellen Einfluß konkurrieren^[13m]. Im Falle des Radikalkations **13** gewinnt dieser Faktor jedoch an Bedeutung: Der in Position 4 eingeführte Methylsubstituent hat praktisch keinen Einfluß auf die Molekülgometrie, verringert aber die σ/σ^* -Aufspaltung durch seinen induktiven Effekt. Daß dies in den optischen Daten nicht so deutlich zutage tritt, hat vermutlich experimentelle Gründe: Bei allen schwachen 3e/2c-Bindungen mit $\lambda_{max} > 600$ nm sind die Absorptionsbanden sehr breit und darüber hinaus die Ausbeuten der Radikalkationen im allgemeinen sehr klein. Eine Bestimmung von λ_{max} ist in diesen Fällen mit einer großen Fehlerbreite ($\approx \pm 30$ nm) behaftet. Um so bemerkenswerter sind die hier gemessenen Ionisationspotentiale, die den vorhergesagten Trend zumindest qualitativ bestätigen und somit „charge stripping“ als komplementäre und bei schwachen 3e/2c-Systemen vergleichsweise besonders empfindliche Untersuchungsmethode ausweist.

Eingegangen am 2. Mai 1989 [Z 3319]

- [1] Siehe beispielsweise a) N. C. Baird, *J. Chem. Educ.* **54** (1977) 291; b) T. Clark, *J. Comput. Chem.* **2** (1981) 261; c) T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1672; d) P. M. W. Gill, L. Radom, *ibid.* **110** (1988) 4931; e) Beispiele und weiterführende Literatur zur 3e/2c-Bindung bei Hydrazinen siehe H. Bock, W. Kaim, H. Nöth, A. Semkow, *ibid.* **102** (1980) 4421.
- [2] a) T. Drewello, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, L. J. de Koning, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, E. Anklam, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1381; b) A. J. Illies, P. Livant, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7980.
- [3] Siehe beispielsweise a) T. Gillbro, C. M. L. Kerr, F. Williams, *Mol. Phys.* **28** (1974) 1225; b) K. Nishikawa, F. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **34** (1975) 302; c) W. K. Musker, P. B. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6745; d) W. K. Musker, T. L. Walford, P. B. Roush, *ibid.* **100** (1978) 6416; e) K.-D. Asmus, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 436; f) K.-D. Asmus, D. Bahnenmann, C.-H. Fischer, D. Veltwisch, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5322; g) M. Bonišić, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 758; h) T. G. Brown, A. S. Hirschon, W. K. Musker, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 3767; i) S. A. Chaudhri, K.-D. Asmus, *Angew. Chem.* **93** (1981) 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 672; j) R. Wilbrandt, N. H. Jensen, P. Pagsberg, A. H. Sillesen, K. B. Hansen, R. E. Hester, *J. Raman Spectrosc.* **11** (1981) 24; k) M. Göbl, M. Bonišić, K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5984; l) J. Möning, R. Goslich, K.-D. Asmus, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90** (1986) 1115; m) M. Bonišić, K.-D. Asmus, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1216; n) H. Mohan, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1795; o) S. Mahling, K.-D. Asmus, R. S. Glass, M. Hojjatie, G. S. Wilson, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 277; p) X.-Z. Quin, Q. Meng, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6778; q) M. C. R. Symons, H. Chandra, R. W. Alder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 844; r) E. Anklam, H. Mohan, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1297.
- [4] a) R. W. Alder, A. G. Orpen, J. M. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 949; b) S. F. Nelsen, *Mol. Struct. Energ.* **3** (1986) 1; c) B. Frleć, D. Gauter, L. Golić, I. Leban, *Acta Crystallogr. B* **37** (1981) 666.
- [5] Darauf, daß die sukzessive Entfernung von Elektronen aus einem AB-System zu einer Zunahme der Bindungsstärke und Abnahme der Bindungslänge zwischen A und B führen kann, wurde schon früher hingewiesen: a) L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **1** (1933) 56; b) J. D. Dunitz, T. K. Ha, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 568.
- [6] a) W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 345; b) T. Drewello, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, D. Stahl, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **77** (1987) R3.
- [7] a) H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 930; b) F. Iwasaki, N. Toyoda, R. Akaishi, H. Fujihara, N. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 2563; c) für eine „state of the art“-ab-initio-Untersuchung von $H_2S-SH_2^{2\oplus}$ siehe P. M. W. Gill, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4613.
- [8] Experimentelle Bedingungen: Massenspektrometer ZAB-HF-3F der Firma Vacuum Generators; Ionisierungsenergie 70 eV; Beschleunigungsspannung 8 kV. Mit Hilfe des ersten Magneten (B_1) werden Radikalkationen m^\oplus der gewünschten Elementarzusammensetzung massenselektiert. In einer Kolli-

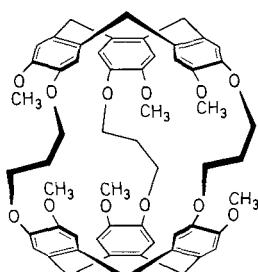
sionszelle erfolgt „charge stripping“, indem die hochbeschleunigten Ionen m^{\oplus} mit einem Kollisionsgas (O_2 , Druck ca. 10^{-4} Torr) zusammenstoßen. Ionen, die in der „charge-stripping“-Reaktion $m^{\oplus} + O_2 \rightarrow m^{2\oplus} - e^{\ominus}$ erzeugt werden sind, werden bei einer Sektorspannung von ungefähr $E/2$ registriert. E stellt dabei jene Spannung dar, die erforderlich ist, um die Primärionen m^{\oplus} des elektrischen Sektor passieren zu lassen. Die für die Ionisierung $m^{\oplus} \rightarrow m^{2\oplus}$ erforderliche Energie wird der kinetischen Energie von m^{\oplus} entnommen, mit der Konsequenz, daß das „charge-stripping“-Signal nicht exakt bei $E/2$, sondern bei einem kleineren Wert ($E/2 - \delta$) auftritt. Das Energiedefizit (auch als Q_{min} bezeichnet), das nach Kalibrierung der Energieskala aus dem „Onset“ der Signale bestimmt wird, entspricht in erster Näherung [9] der Ionisierungsenergie $I/E(m^{\oplus})$. Zur Kalibrierung wurde Toluol verwendet, dessen Q_{min} für den Prozeß $C_7H_8^{\oplus} \rightarrow C_7H_5^{\oplus}$ recht genau bekannt ist (F. M. Dorman, J. D. Morrison, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 575). Für weitere Details siehe T. Drewello, *Dissertation D83*, Technische Universität Berlin 1989.

- [9] Übersichten und weiterführende Literatur: a) R. G. Cooks, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 11 (1973) 490; b) T. Ast, *Adv. Mass Spectrom.* 10 (1986) 471; c) K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77; d) T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor, J. H. Beynon, *Glas. Hem. Drus. Beograd* 46 (1981) 135; e) W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* 39 (1985) 376; f) W. Koch, H. Schwarz, in P. Ausloos, S. G. Lias (Hrsg.): *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions*, Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1987, S. 413ff; g) H. Schwarz, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 685.

Struktur und Eigenschaften des Cryptophan-E/CHCl₃-Komplexes, eines stabilen van-der-Waals-Moleküls **

Von Josette Cancéll, Michèle Cesario, André Collet*, Jean Guilhem, Liliane Lacombe, Bénédicte Lozach und Claudine Pascard

Was sind die Triebkräfte für die Bildung stabiler Komplexe zwischen neutralen Wirt- und Gastmolekülen *in Abwesenheit hydrophober Effekte*? Beispiele für solche Komplexe sind die 1:1-Komplexe von Cryptophan-E **1** mit Chloroform^[1] oder Isobutan^[2], die reversibel in 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei Raumtemperatur mit Assoziationskonstanten von über 10^2 M^{-1} entstehen^[3]. Im folgenden berichten wir über Resultate, die nahelegen, daß diese Komplexe als „van-der-Waals-Moleküle“, d. h. strukturell wohldefinierte Einheiten



1

aus zwei neutralen, nicht-kovalent miteinander gebundenen Spezies anzusehen sind^[4]. Dieser Schluß basiert auf der Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **1 · CHCl₃** und auf

* Prof. Dr. A. Collet, Dr. B. Lozach
U.M.R. C.N.R.S.-E.N.S.L. 117
Stéréochimie et Interactions Moléculaires
Ecole Normale Supérieure de Lyon
46, allée d'Italie, F-69364 Lyon Cedex 07 (Frankreich)

Dr. J. Cancéll, L. Lacombe
Equipe de Recherche du C.N.R.S. No. 285
Chimie des Interactions Moléculaires, Collège de France
11, place Marcelin-Berthelot, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

Dr. M. Cesario, Dr. J. Guilhem, Dr. C. Pascard
Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S.
B.P. 1, F-91190 Gif-sur-Yvette (Frankreich)

** Wir danken der Région Rhône-Alpes und der Société LIPHA für ein Stipendium (an B. L.).

temperatureabhängigen ¹H-NMR-Studien an einer Reihe von Komplexen von **1** mit neutralen Gastmolekülen.

Die Struktur des Komplexes **1 · CHCl₃** im Kristall ist in Abbildung 1 wiedergegeben^[5]. Das Wirtmolekül ist beinahe sphärisch (Durchmesser 10 Å) und hat nahezu nicht-kristallographische D_3 -Symmetrie. Die beiden Cyclotriferatrylen-Schalen sind um ca. 60° um die pseudo- C_3 -Achse gegeneinander verdreht; die Benzolringe α , β und γ der oberen Schale sind parallel zu den jeweiligen Ringen α' , β' und γ' der unteren Schale angeordnet. Die drei $O(CH_2)_3O$ -Brücken haben fast die gleiche Konformation, wobei die Pseudo- C_2 -Achsen der D_3 -Gruppe durch die inneren Methylengruppen der Ketten verlaufen. Eine der Methoxygruppen zeigt Orientierungsfehlordnung (drei Positionen), wohingegen die übrigen ungefähr coplanar mit den aromatischen Ringen sind. In dieser Konformation blockieren sie teilweise die „Fenster“ des Wirthohlraums.

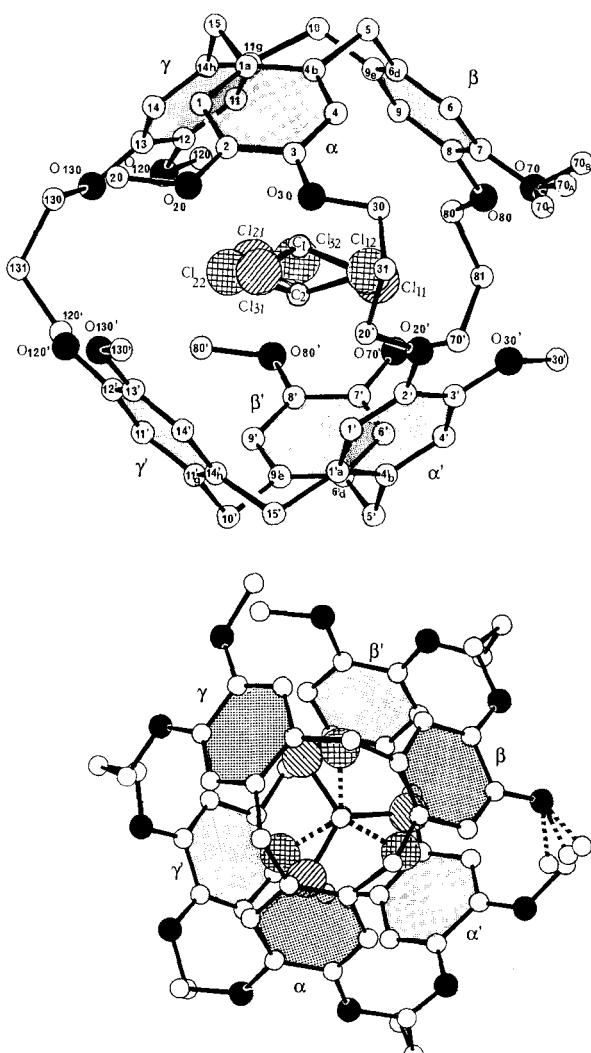


Abb. 1. Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten) von **1 · CHCl₃** im Kristall.

Im Kristall nimmt das eingeschlossene Chloroform-Molekül mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit zwei beinahe äquivalente Orientierungen ein, wobei die Chloratome die zentrale äquatoriale Ebene des Wirtes besetzen und die C-H-Bindung entweder nach oben oder unten in Richtung der Pseudo- C_3 -Achse zeigt. Die beiden Positionen sind miteinander durch Pseudosymmetrie bezüglich der C_2 -Achsen des Wirtes verbunden; daher sind die beiden Komplexe struktu-