

Abb. 3. PE-Spektrum von 1 [14]. x = Zählrate.

Tabelle 1. Vergleich zwischen den gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien I_{vj} [eV] und den berechneten Orbitalenergien ϵ_j [eV] von 1.

	I_{vj}	Zuordnung	$-\epsilon_j$ (HF-SCF)	$-\epsilon_j$ (MINDO/3)
①	8.9	5 b_1	9.27	9.09
		11 c	9.43	9.29
②	9.3	5 a_1	9.85	9.46
		6 b_2	12.57	10.79
③	11.2	3 a_2	12.84	10.89
		10 c	12.99	10.90

für 1a, $SEN(C1 \cdots C3) = 0.06$, zeigen ebenfalls, daß eine signifikante Homokonjugation fehlt.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß 1 im Gegensatz zu Cyclooctatetraen eine Konformation bevorzugt, bei der alle Doppelbindungen coplanar angeordnet sind. Wir schreiben dies der Abwesenheit einer homoantiaromatischen Destabilisierung zu.

Experimentelles

15.76 g $TiCl_3$ (102.5 mmol) und 18.7 g Zn/Cu-Paar werden unter Ar in 1000 mL Dimethoxyethan (DME) 3 h unter Rückfluß erhitzt; dann wird eine Lösung von 2.0 g (10.2 mmol) all-*cis*-Dodeca-3,6,9-triendial^[1] in 800 mL DME innerhalb 40 h zugetropft, das Gemisch weitere 5 h unter Rückfluß gehalten und kalt über Florisil filtriert. Das Filtrat wird mit einer 20 cm-Vigreux-Kolonne auf 50 mL eingengt, mit 250 mL H_2O versetzt und mehrmals mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und mit einer Kolonne auf ca. 5 mL eingengt. Nach Chromatographie an Kieselgel/Pentan (2: $R_f = 0.38$; 1: $R_f = 0.2$) und Abdestillieren des Lösungsmittels werden die angereicherten Fraktionen von 1 und 2 durch präparative Gaschromatographie^[17] bei 115 °C (Injektor 200 °C) weiter gereinigt. Man erhält 150 mg (9.0 %) 2 (Retentionszeit 35 min) und 38 mg (2.3 %) 1 (Retentionszeit 45 min). Durch vorsichtige Sublimation von 1 bei Raumtemperatur/50 Torr erhält man farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 35.5 °C (unkorrigiert).

Eingegangen am 17. Mai 1989 [Z 3343]

CAS-Registry-Nummern:

1, 112681-65-9; 2, 112790-14-4; all-*cis*-Dodeca-3,6,9-triendial, 112681-64-8.

[1] M. Brudermüller, H. Musso, *Angew. Chem.* 100 (1988) 267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 298.

[2] J. E. McMurtry, M. P. Flemming, K. L. Kees, L. P. Krepski, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3255.

[3] A. Krause, unveröffentlicht.

[4] J. Dale, *Top. Stereochem.* 9 (1976) 199.

[5] N. Burkert, N. L. Allinger, *ACS Monogr.* 177 (1982) 1.

[6] Kristallgröße $0.59 \times 0.21 \times 0.20 \text{ mm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe *Phca*, $a = 7.913(1)$, $b = 14.569(2)$, $c = 17.280(2) \text{ Å}$, $V = 1992.2(4) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, 120 K, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, $\rho_{\text{ber}} = 1.068 \text{ g cm}^{-3}$, 2930 unabhängige

Reflexe, 2192 beobachtete Reflexe, 181 Parameter, $R = 0.047$, $R_w = 0.048$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0005 F^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53929, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] A. Jeffrey, J. Buschmann, C. W. Lehmann, P. Luger, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7218.

[8] Die Rechnungen wurden mit dem in Karlsruhe entwickelten DSCF-Programm auf einer IRIS-4D-Workstation von Silicon Graphics durchgeführt.

[9] K. G. Untch, R. J. Kurland, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 346; W. R. Roth, W. B. Bang, P. Göbel, R. L. Sass, R. B. Turner, A. P. Yü, *ibid.* 86 (1964) 3178.

[10] P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1425.

[11] S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6524; *Q. Revs. Chem. Soc.* 23 (1969) 141; P. Radlich, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1970) 344.

[12] J. F. Liebmann, L. A. Paquette, J. P. Peterson, D. W. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8267; L. T. Scott, M. J. Cooney, D. W. Rogers, K. Dejnozka, *ibid.* 110 (1988) 7244; M. A. Miller, J. M. Schulman, R. L. Dish, *ibid.* 110 (1988) 7681; zit. Lit.

[13] C. F. Wilcox, D. A. Blain, J. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, M. Eckert-Maksic, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7693.

[14] Die He(I)-PE-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-PS-18-Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen und mit Argon kalibriert.

[15] R. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285; P. Bischof, *ibid.* 98 (1976) 6844.

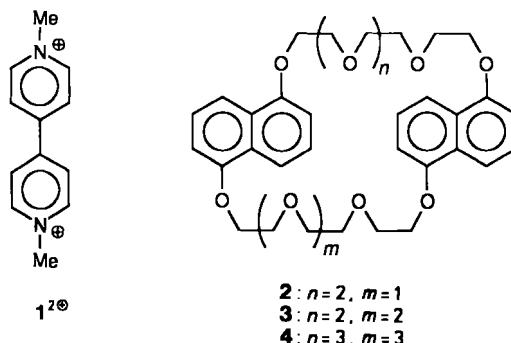
[16] R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* 42 (1976) 33.

[17] 20% Diethylenglycolsuccinat (DEGS) auf Chromosorb W-AW, 80-100 mesh, $3m \times 3/8"$.

Ein polymolekularer Donor-Acceptor-Stapel**

Von Jean-Yves Ortholand, Alexandra M. Z. Slawin, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Die Rolle der dispersiven Kräfte aufzuklären, die die Komplexierungsfähigkeit und die supramolekularen Strukturen makrocyclischer Rezeptoren aus π -elektronenreichen Aromaten und π -elektronenarmen Substraten (z. B. Parquat 1²⁺) bestimmen^[1], schien uns interessant. Wir entschlossen uns, sowohl die Ringgröße des Makrocyclus als auch den π -Donor zu variieren und die Auswirkungen davon zu untersuchen. Da die Komplexbildung unzweifelhaft von der Anwesenheit und der Anordnung der Aryl-Sauerstoffatome des π -Donors abhängt, haben wir untersucht, welchen Effekt es hat, wenn man in den makrocyclischen Polyether-Cyclophanen die Benzol- durch Naphthalin-Einheiten ersetzt.



[*] Dr. J. F. Stoddart, J.-Y. Ortholand, Dr. N. Spencer
Department of Chemistry, The University
GB-Sheffield S3 7HF (UK)

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

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

Wie wir bereits zeigten^[2], bilden Makrocyclen wie **2** und **3**, die jeweils zwei 1,5-Dihydroxynaphthalin-Einheiten enthalten, 1:1-Einschlußverbindungen mit Paraquat **1**²⁺. Weiterhin ergaben Untersuchungen^[3], daß der noch größere Makrocyclen **4** in Lösung ebenfalls eine 1:1-Einschlußverbindung mit **1**²⁺ bildet. Eine Röntgenstrukturanalyse^[4] ergab jedoch, daß im Kristall kein 1:1-Einschlußkomplex vorliegt, sondern ein neuartiger Komplex mit 1:2-Stöchiometrie^[5]: In kontinuierlichen π -Donor-/ π -Akzeptorstapeln sind Paraquat-Dikationen abwechselnd in den Makrocyclen eingeschlossen oder befinden sich sandwichartig zwischen diesen (Abb. 1). Wie in **[3 · 1]**²⁺ ist auch in **[4 · 2 1]**⁴⁺ eines

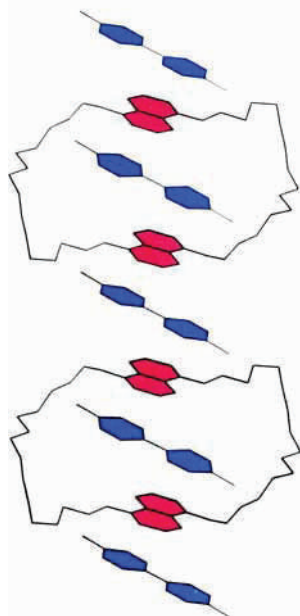


Abb. 1. Struktur von **[4 · 2 1]**⁴⁺ im Kristall (**1**²⁺ blau, Naphthalin-1,5-diol rot). Kristalldaten von **[4 · 2 (1 · PF₆)₂] · Me₂O**: triklin, $a = 11.160(5)$, $b = 13.187(7)$, $c = 15.466(9)$ Å, $\alpha = 97.33(4)^\circ$, $\beta = 105.47(4)^\circ$, $\gamma = 107.86(4)^\circ$, $V = 2033$ Å³, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$ (das Molekül ist gegenüber einem Symmetriezentrum versetzt), $\rho_{\text{ber}} = 1.41$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 19$ cm⁻¹. 3603 unabhängige beobachtete Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$, $2\theta \leq 116^\circ$, $R = 0.110$, $R_w = 0.120$ [4].

der Paraquat-Dikationen^[6] um ein kristallographisches Symmetriezentrum angeordnet, wobei es sandwichartig so zwischen zwei parallelen Naphthalin-Resten eingebettet ist, daß die Überlappung der π -elektronenreichen Naphthalin-Einheiten mit den beiden π -elektronenarmen Pyridiniumringen maximal wird (Abb. 2). Das zweite Paraquat-Dikation^[6] ist ebenfalls um ein kristallographisches Symmetriezentrum angeordnet, befindet sich zwischen den parallelen, Kristallgitter-verschobenen Komplex-Einheiten und ist

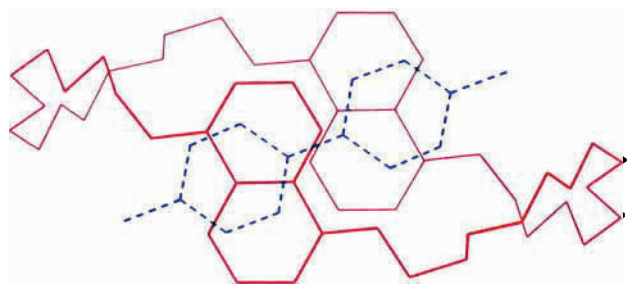


Abb. 2. Seitenansicht (Blickrichtung senkrecht zur Ebene des Paraquat-Dikations) eines Skelettmodells des dikationischen Fragments **[4 · 1]**²⁺ (**1**²⁺ blau, **4** rot).

nahezu coplanar mit dem eingeschlossenen Dikation. Der Abstand der Naphthalin-Ebenen voneinander im Fragment^[2] **[4 · 1]**²⁺ ist mit 6.8 Å kürzer als der in **[3 · 1]**²⁺ (7.1 Å); Entsprechendes gilt für den Rezeptor-Substrat-Abstand. Den gleichen Ebenenabstand haben die benachbarten Komplexe mit intercalierten Paraquat-Dikationen. Diese fortlaufend alternierende Anordnung von π -Donoren und π -Akzeptoren im Festkörper sollte weiter untersucht werden, insbesondere im Hinblick auf eine potentielle elektrische Leitfähigkeit^[7].

Ein wichtiger Faktor bei der Entwicklung molekularer Rezeptoren für spezifische Substrate ist die An- oder Abwesenheit einer vorgebildeten „präorganisierten“^[8] Rezeptorgeometrie. Daher untersuchten wir auch die Struktur^[4] des freien Makrocyclen **4**^[9] im Kristall (Abb. 3). Sie erinnert

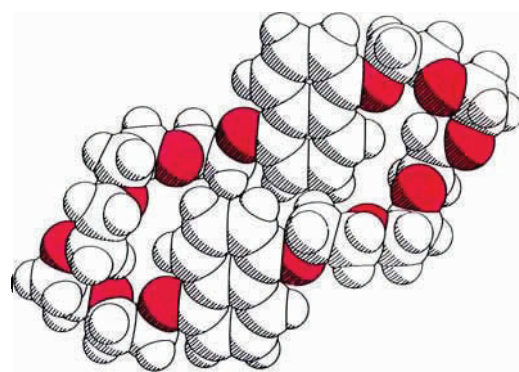
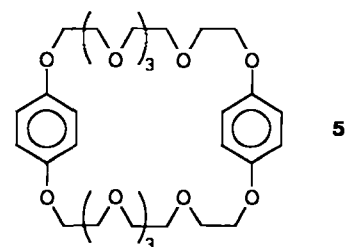


Abb. 3. Kalottenmodell der Struktur von **4** im Kristall (O = rot). Kristalldaten für **4 · X** (X: nicht identifizierte Solvensfragmente, deren Streuung ungefähr der der C-Atome entspricht): monoklin, $a = 8.750(3)$, $b = 15.056(4)$, $c = 16.270(5)$ Å, $\beta = 90.51(3)^\circ$, $V = 2143$ Å³, Raumgruppe $P2_1/a$, $Z = 2$ (das Molekül ist gegenüber einem Symmetriezentrum versetzt), $\rho_{\text{ber}} = 1.25$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 7$ cm⁻¹. 2031 unabhängige beobachtete Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$, $2\theta \leq 100^\circ$, $R = 0.095$, $R_w = 0.098$ [4].

an die des Dodecaoxa[16.16]paracyclophans **5**^[10], das Polyetherketten gleicher Länge enthält. **4** bildet keinen Hohlraum (ist „selbstfüllend“) und zeigt im Gegensatz zu **2**^[2]



keine intramolekularen stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen den Naphthalin-Einheiten. Untersuchungen der Packung im Kristall belegen jedoch intermolekulare face-to-face^[11] und edge-to-face-Wechselwirkungen^[12, 13].

Experimentelles

4: Partielle Benzylisierung (1 Moläquivalent K_2CO_3 /DMF/Raumtemperatur/18 h) von 1,5-Dihydroxynaphthalin mit 1 Moläquivalent Benzylbromid lieferte nach Chromatographie (SiO_2 ; CHCl_3) den Monobenzylether (Fp = 136–138 °C) in 21% Ausbeute. Reaktion (0.5 Moläquivalente NaH/DMF/70 °C/12 h) dieses Naphthols mit 0.5 Moläquivalenten $\text{Ts}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OTs}$ ergab nach Chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2 :Et₂O = 98:2) 1,14-Bis-(5-benzyloxy-

naphthyl-1-oxy)-3,6,9,12-tetraoxatetradecan (70%, $F_p = 90-92^\circ\text{C}$). Entfernen der Schutzgruppe (H_2/Pd auf $\text{C}/\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$) sowie Reaktion (3 Moläquivalente $\text{NaH}/\text{THF}/66^\circ\text{C}/96\text{ h}$) des erhaltenen Dinaphthols mit 1 Moläquivalent $\text{Ts}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OTs}$ ergab nach Chromatographie (SiO_2 ; CHCl_3 : Et_2O : $\text{MeOH} = 68.5:30:1.5$) 39% **4** ($F_p = 89-91^\circ\text{C}$). EI-MS: m/z 724; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 3.61$ (s, 8H), 3.63 (m, 8H), 3.69 (m, 8H), 3.89 (m, 8H), 4.12 (m, 8H), 6.75 (dd, 4H), 7.29 (t, 4H), 7.79 (dd, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 68.9, 70.4, 71.5, 71.5, 71.7, 106.6, 115.1, 126.0, 127.7, 155.3$.

Eingegangen am 22. Mai 1989 [Z 3352]

- [1] J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 467, zit. Lit.
- [2] 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.
- [3] Wir benutzten die Charge-Transfer-Bande bei 25°C als quantitative Meßmethode ($\lambda_{\text{max}} = 416\text{ nm}$), analysierten die Daten nach einer modifizierten (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) Benesi-Hildebrand-Methode [H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2703] unter den empfohlenen experimentellen Bedingungen [W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 167; D. A. Deranleau, *ibid.* **91** (1969) 4044] für schwache Komplexbildung (Substratkonzentrationen $1.0-9.1\text{ mM}$) und ermittelten so eine 1:1-Stöchiometrie für die Wechselwirkung von **4** mit **1**²⁶ in MeCN-Lösung. Der Wert von $317 \pm 5\text{ M}^{-1}$ für K_a entspricht einem ΔG° -Wert von $-3.41\text{ kcal mol}^{-1}$. Die Rezeptorkonzentration wurde durchgehend bei 1.8 mM gehalten, und die Substratkonzentration wurde so verändert, daß die UV/VIS-Daten in einen Bereich der „Sättigungskurve“ fielen, in dem die Fehler minimal werden. Die Daten wurden für eine sehr schwache Extinktion [$\epsilon(\lambda_{\text{max}}) = 4.3$] im Bereich von $460-500\text{ nm}$ korrigiert. Daß es sich bei dem 1:1-Komplex um eine Einschlußverbindung handelt, wurde durch FAB-Massenspektrometrie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt: 5 mg ($6.9 \times 10^{-3}\text{ mmol}$) **4** wurden in $<1\text{ mL CHCl}_3$ gelöst und mit 3.3 mg ($6.9 \times 10^{-3}\text{ mmol}$) **1** \cdot 2 PF_6 in $<3\text{ mL Me}_2\text{CO}$ versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man eine rote, kristalline Verbindung, die man in einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer mit Argon untersuchte. Aus einer 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix lieferte der 1:1-Komplex ein starkes Signal bei m/z 1055 durch Verlust eines PF_6^- -Gegenions. Der kristalline 1:1-Komplex wurde für $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen in CD_3COCD_3 gelöst. Im Vergleich zu den Spektren von freiem **4** und freiem **1** \cdot 2 PF_6 wurden Signalverschiebungen $\Delta\delta$ von maximal -0.29 für die Naphthol-Protonen H-3 und H-7 des Rezeptors und von -0.30 und -0.55 für die Protonen in α - bzw. β -Stellung zum Stickstoffatom in **1**²⁶ gemessen.
- [4] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scans, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] Durch Dampfdiffusion von $i\text{Pr}_2\text{O}$ in die CD_3COCD_3 -Lösung von [**4** \cdot **2** ($1 \cdot 2\text{ PF}_6$)], die zuvor für die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen verwendet wurde (siehe *Experimentelles*), erhielt man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete dunkelrote Einkristalle mit einer Stöchiometrie von **4**:(**1** \cdot 2 PF_6) = 1:2.
- [6] In früher charakterisierten [1] Paraquat-Einschlußverbindungen mit makrocyclischen Polyethern waren stabilisierende [C-H...O]-Wechselwirkungen zwischen Rezeptor und Substrat wirksam, die bei der hier vorgestellten Verbindung (Abb. 1 und 2) fehlen. Der kürzeste Abstand zwischen einem Sauerstoffatom des Polyethers und den Kohlenstoffatomen in α -Position zu den Stickstoffatomen von **1**²⁶ beträgt 3.51 Å .
- [7] Zur Zeit versuchen wir, Kristalle mit einer für Leitfähigkeitsmessungen geeigneten Länge [mindestens 0.5 mm entlang der (110)-Richtung] herzustellen.
- [8] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1009; *Science (Washington DC)* **240** (1988) 760.
- [9] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhielten wir durch Dampfdiffusion von $i\text{Pr}_2\text{O}$ in eine Lösung von **4** in Me_2CO .
- [10] A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1070.
- [11] Der Abstand der Ebenen für die face-to-face-Wechselwirkung beträgt 3.80 Å , der kürzeste intermolekulare Abstand der Zentren der sechsgliedrigen Ringe 4.83 Å .
- [12] Für die edge-to-face-Wechselwirkung beträgt der kürzeste Abstand der Zentren 5.17 Å . Der entsprechende Vektor ist im Winkel von 71° zu einer der Ebenen der sechsgliedrigen Ringe orientiert.
- [13] 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 DC)* **229** (1985) 23; *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7995.

Ein [2]-Catenan auf Bestellung**

Von Peter R. Ashton, Timothy T. Goodnow, Angel E. Kaifer, Mark V. Reddington, Alexandra M. Z. Slawin, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart*, Cristina Vicent und David J. Williams

Unsere Entdeckung^[1], daß 1,4,7,10,13,20,23,26,29,32-Decaoxa[13.13]paracyclophan **6** mit dem Paraquat-Dikation sowohl in Lösung als auch im Festkörper über Donor-Acceptor-Wechselwirkungen einen 1:1-Einschlußkomplex **1** (Abb. 1) bildet, führte^[2,3] uns zum supramolekularen Komplex **2** aus „Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)“ und 1,4-Dimethoxybenzol, in dem die Rollen von Donor und Acceptor vertauscht sind. Die Beobachtung^[4], daß sich in Kristallen, die Dodecaoxa[16.16](1,5)naphthalinophan und Paraquat-Dikationen im Verhältnis 1:2 enthalten, ein kontinuierlicher, alternierender Elektronendonator-Elektronenacceptor-Stapel bildet, ließ es uns möglich erscheinen, die Eigenschaften von **1** und **2** im neuen [2]-Catenan **3** zu vereinen (Abb. 1). Hier

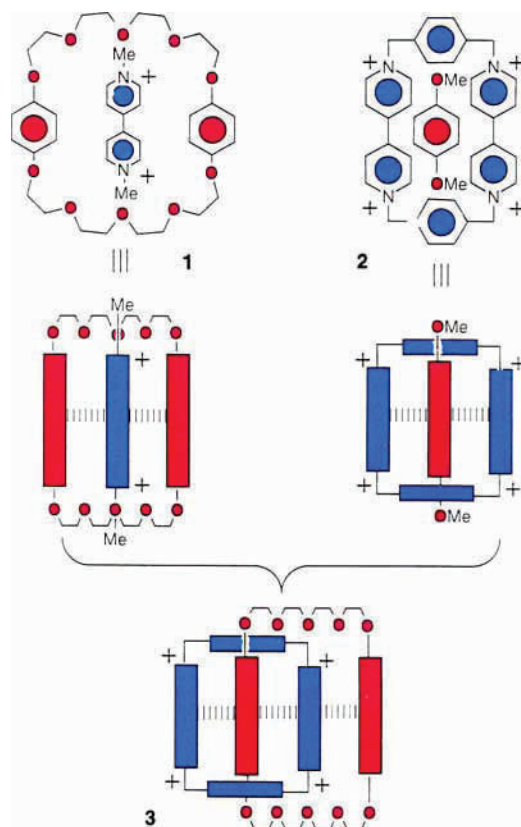


Abb. 1. Schematische Darstellung des Synthesekonzepts vom [2]-Catenan **3** (Donoren rot, Acceptoren blau).

- [*] Dr. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, M. V. Reddington, Dr. N. Spencer
Department of Chemistry, The University
GB-Sheffield S3 7HF (UK)
T. T. Goodnow, Prof. A. E. Kaifer
Department of Chemistry, University of Miami
Coral Gables, FL 33124 (USA)
C. Vicent
Instituto de Quimica Organica General, CSIC
Juan de la Cierva 3, E-28006 Madrid (Spanien)
A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
GB-London SW7 2AY (UK)

[**] Diese Arbeit wurde von der Shell Research Limited, der Royal Society, von den Agricultural and Food und den Science and Engineering Research Councils (UK) sowie vom University of Miami Research Council (USA) gefördert.