

Atoms<sup>[7]</sup>, die die beobachtete Inversion der Olefinkonfiguration zur Folge hat, beschrieben werden. Reduktive Eliminierung liefert schließlich (*E*)-6.

Einen entsprechenden Mechanismus postulierten *Semmelhack* und *Tamura* für die Reaktionen der zu 1 analogen Ei-sencarbenkomplexe  $[(CO)_4Fe(COEt)R]$  mit Acrylsäuremethylester und Styrol<sup>[8]</sup>. Aufgrund ihrer Beispiele ist jedoch ebensowenig eine Aussage zum stereochemischen Ablauf möglich wie aufgrund der bisher bekannten Umsetzungen von Olefinen mit 1 oder anderen Chromcarbenkomplexen, bei denen CH-Insertion als Nebenreaktion beobachtet wurde<sup>[9]</sup>. Die hier beschriebene Inversion der Olefinkonfiguration ist nun ein starkes Indiz für die Beteiligung von Metallacyclutanen wie 9 und für eine  $\beta$ -syn-Eliminierung. Bei einer Bildung der Insertionsprodukte 6 durch direkten Angriff von 8 auf die C-H-Bindung sollte Retention der Olefinkonfiguration gefunden werden<sup>[10]</sup>. Weshalb bei den Cro-

Tabelle 2.  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten (300 bzw. 75.5 MHz,  $CDCl_3$ ) von (*E*)-6 und (*Z*)-6.

( <i>E</i> )-6:	$^1H$ -NMR: $\delta = 7.42 - 7.27$ (m, 5H; Ph), 5.74 (q, $J \approx 1$ Hz, 1H; 2-H), 4.61 (s, 1H; 4-H), 3.31 (s, 3H; OMe), 1.89 (d, $J \approx 1$ Hz, 3H; 3-Me); $^{13}C$ -NMR: $\delta = 162.9$ (s; C-3), 137.7, 128.8, 128.7, 127.5 (s, 3d; Ph), 117.0 (s; CN), 95.4 (d; C-2), 85.7 (d; C-4), 56.8 (q; OMe), 17.8 (q; 3-Me)
( <i>Z</i> )-6:	$^1H$ -NMR: $\delta = 7.46 - 7.30$ (m, 5H; Ph), 5.36 (s, 1H; 4-H), 5.28 (q, $J = 1.4$ Hz, 1H; 2-H), 3.40 (s, 3H; OMe), 1.77 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H; 3-Me); $^{13}C$ -NMR: $\delta = 163.7$ (s; C-3), 138.1, 128.3, 127.9, 125.6 (s, 3d; Ph), 116.1 (s; CN), 96.9 (d; C-2), 82.7 (d; C-4), 56.6 (q; OMe), 16.9 (q; Me)

tonsäurenitrilen (*E*)/(*Z*)-4 die Insertion des Carbenliganden von 1 so stark gegenüber der Cyclopropanierung dominiert, ist bisher unbekannt. Eine entscheidende, aber noch zu klärende Rolle scheint der Nitrilgruppe zuzukommen.

Ein eingegangen am 1. Juni 1990 [Z 3993]

- [1] K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1273; *ibid.* **105** (1972) 1356.
- [2] H.-U. Reißig, *Top. Curr. Chem.* **144** (1988) 73.
- [3] a) A. Wienand, H.-U. Reißig, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2315; b) M. Buchert, H.-U. Reißig, *ibid.* **29** (1988) 2319; c) H.-U. Reißig in H. Werner, G. Erker (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1989; siehe auch d) J. W. Herndon, S. Turner, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 4771; *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [4] [3c]; A. Wienand, H.-U. Reißig, unveröffentlicht.
- [5] Wir verwenden den Begriff Stereospezifität im Sinne von Eliel: E. L. Eliel: *Stereochemistry of Carbon Compounds*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 517.
- [6] Die Konfigurationen von (*E*)-6 und (*Z*)-6 wurden durch Bestimmung der C-H-Kopplungskonstanten zwischen 2-H und 3-CH<sub>3</sub> gesichert: sie betragen für (*E*)-6 8.0 und für (*Z*)-6 5.4 Hz. Vgl. R. V. Dubs, W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* **12** (1979) 326. Auch die chemischen Verschiebungen stimmen mit dieser Zuordnung überein. Weitere NMR-Daten siehe Tabelle 2.
- [7] Zur  $\beta$ -H-Eliminierung in Metallacylen siehe J. B. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987, S. 459.
- [8] M. F. Semmelhack, R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6750. Die weiteren außer Acrylester und Styrol eingesetzten Olefine ergaben acyclische Verbindungen mit anderer Lage der Doppelbindung.
- [9] Entsprechende Insertionsprodukte findet man in sehr geringer Menge (<10%) bei den Reaktionen von 1 mit Acrylsäuremethylester, nicht jedoch mit Acrylnitril oder (*E*)/(*Z*)-Crotonsäuremethylester. Siehe auch M. D. Cooke, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **56** (1973) 279; [3a, d].
- [10] Zur Konkurrenz von  $\pi$ -Komplexbildung und CH-Insertion bei der Reaktion von Olefinen mit koordinativ ungesättigten Metallkomplexen siehe P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4581; M. V. Baker, L. D. Field, *ibid.* **108** (1986) 7433, 7436.

## Metallorganische Wirt-Gast-Systeme als neuartige Charge-Transfer-„Ionenpaare“ mit dreidimensional vernetzten Donoren \*\*

Von Stefan Eller, Martin Adam und R. Dieter Fischer \*

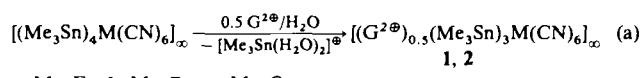
Professor Helmut Behrens zum 75. Geburtstag gewidmet

Aus der vielseitig modifizierbaren neuen Klasse von dreidimensionalen (3D) Wirt-Gast-Systemen vom Typ A haben

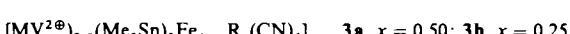


wir kürzlich Verbindungen unter anderem mit den Gast-Ionen  $G^{+} = NR_4^+$  ( $R = Alkyl$ ),  $[(C_5H_5)_2Co]^{+}$  und  $Me_3Sn^{+}$  vorgestellt<sup>[11]</sup>. Wir beschreiben nun die ersten Typ-A-Systeme<sup>[2]</sup> mit Methyl- und Benzylviologen ( $G^{2+} = MV^{2+}$  bzw.  $BV^{2+}$ ) sowie mit deren Reduktionsprodukten  $MV^{+}$  und  $BV^{+}$ <sup>[3]</sup>. Stäbchenförmiges  $MV^{+}$ , und erst recht  $BV^{+}$  ( $n = 1, 2$ ), zeichnet sich durch besonderen Raumbedarf in einer Richtung aus,  $MV^{2+}$  und  $BV^{2+}$  zudem durch relativ hohe Elektronenaffinitäten und die Tendenz, Charge-Transfer-(CT)-Komplexe mit anionischen<sup>[4]</sup> und ungeladenen<sup>[5]</sup> Donorpartnern zu bilden<sup>[3b]</sup>.

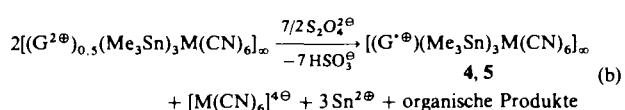
Die Verbindungen 1 ( $G^{2+} = MV^{2+}$ ) und 2 ( $G^{2+} = BV^{2+}$ ) sind gemäß Gleichung (a) jeweils in hoher Ausbeute durch



Ionenaustrausch<sup>[1, 6]</sup> zugänglich. Die „legierten“ Wirt-Gast-Systeme 3 entstehen analog aus den gut charakterisierten Vorstufen  $[(Me_3Sn)_4Fe_{1-x}Ru_x(CN)_6]_\infty$ .



Suspendieren von 1 oder 2 in wässriger  $Na_2S_2O_4$ -Lösung führt gemäß Gleichung (b) innerhalb weniger Minuten zu den gleichfalls schwerlöslichen, reinen Typ-A-Verbindungen 4 bzw. 5 mit  $G^{+}$ -Gast-Ionen<sup>[6, 8]</sup>. Alternativ sind 4 und 5



auch über Ionenaustrausch<sup>[6]</sup> aus  $[(G^{+})(Me_3Sn)_3M(CN)_6]_\infty$  ( $G = NH_4^+, Et_4N^+$ ,  $Me_3Sn^{+}$ <sup>[11]</sup> und auch 0.5 MV) und in  $H_2O$  in situ erzeugten  $MV^{+}$ - bzw.  $BV^{+}$ -Ionen zugänglich. Die NIR/VIS-Absorptionsspektren von 4 und 5 gleichen denen von  $(MV^{+})(PF_6^-)$  bzw.  $(BV^{+})(PF_6^-)$ , und das ESR-Spektrum von festem 4b<sup>[19]</sup> bestätigt das Vorliegen einer Radikalspezies. An Luft verändern sich 4a und 4b deutlich langsamer als das oxidationsempfindlichere blaue Wirt-Gast-System „{Zeolith Y/MV<sup>+</sup>}“<sup>[10, 11]</sup>.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1b<sup>[12]</sup> als erster gut kristallisierender Typ-A-Verbindung<sup>[13, 14]</sup> Abb. 1) beweist, daß das Gast-Ion  $MV^{2+}$  einen

[\*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dipl.-Chem. S. Eller, Dipl.-Chem. M. Adam  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Frau S. Schausdal danken wir für ihre Mitarbeit unter anderem bei der Einkristallzüchtung, Prof. J. Voß für die ESR-Messung und Prof. U. Behrens für die kritische Diskussion der Röntgenstrukturanalyse.

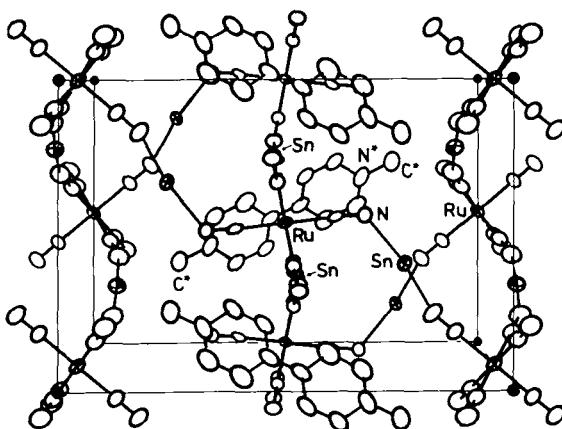
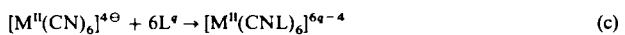


Abb. 1. Elementarzelle [12] von 1b (ORTEP). Einzelne Atome des MV<sup>2+</sup>-Gast-Ions sind mit einem Stern markiert, die Sn-gebundenen CH<sub>3</sub>-Gruppen weggelassen.

„abgeschlossenen“ Hohlraum des aus nichtlinearen  $\left\langle \begin{array}{c} \text{Ru}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Sn}-\text{N}\equiv\text{C} \end{array} \right\rangle_{\infty}$ -Ketten aufgespannten Wirtgerüsts (mit 3D-Vernetzung über die Ru-Atome) einnimmt. Die kürzeste Wirt-Gast-Entfernung ergibt sich aus den kleinsten gefundenen C(CN)···C(MV)- und N(CN)···C(MV)-Abständen von  $2.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$  (Sn···C(MV) und Ru···C(MV) >  $3.5 \text{ \AA}$ ). Angesichts des ungleichen Raumbedarfs von MV<sup>2+</sup> und BV<sup>2+</sup> sowie des wechselnden Wirt/Gast-Quotienten sind für 1, 2, 4 und 5 modifizierte Wirtgerüste mit jeweils signifikant veränderten Hohlraumdimensionen zu erwarten.

Während in Zeolith Y eingelagerte MV<sup>2+</sup>-Ionen spontan bestimmte  $\pi$ -elektronenreiche Arenmoleküle D unter Bildung farbiger CT-Kationen {MV<sup>2+</sup> · D} aufnehmen<sup>[15]</sup>, zeigen 1 und 2 keine entsprechende Reaktion. Die bekannte Neigung z. B. gelöster MV<sup>2+</sup>- und [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Ionen zur Bildung relativ stabiler CT-„Ionenpaare“<sup>[14]</sup> lässt vermuten,

dem Gang der Redoxpotentiale der Paare [M<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>/[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup><sup>[15a]</sup> und G<sup>2+</sup>/G<sup>2+</sup><sup>[15b]</sup> gut korrelierbar ist. Die bathochrome Verschiebung der  $\lambda_{\max}$ (CT)-Werte von 1 und 2 gegenüber denen der in H<sub>2</sub>O gelösten Ionenpaare (Tabelle 1) ist allerdings unerwartet: Bekanntlich wird durch Anlagerung von Lewis-Säuren L [Gl. (c),  $0 \leq q \leq 1$ ] das



Donorvermögen des zentralen d<sup>6</sup>-Metall-Ions vermindert<sup>[16]</sup>. Wegen L = (formal)  $1/2 \text{ Me}_3\text{Sn}^q$  und  $q = 1/2$  sollte daher  $\lambda_{\max}$ (CT) von 1 und 2 hypsochrom und nicht bathochrom verschoben sein. Eine zu geringe Strukturierung der Festkörper-Absorptionsspektren<sup>[17]</sup> der leicht zugänglichen neuen Salze (BV<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>[M<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>] · 3H<sub>2</sub>O 6a-c sowie das Auftreten wieder nur eines CT-Absorptionsmaximums im Fall der „legierten“ Systeme 3 (Tabelle 1, Abb. 2) erschweren vorerst noch eindeutige Schlussfolgerungen.

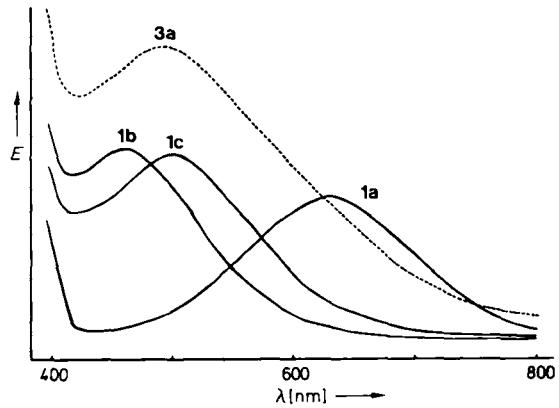


Abb. 2. Absorptionsspektren von 1a-1c sowie 3a im Bereich ihrer CT-Übergänge (Proben: KBr-Preßlinge; Cary-17-Spektralphotometer). E = Extinktion.

Von einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums begleitet ist auch der Übergang vom Wirt-Gast-Kation „Bis(p-phenylen)-[34]Krone-10/MV<sup>2+</sup>“  $\cong \{\text{DAB}/\text{MV}^{2+}/\text{DAB}\}$  (DAB = Dialkoxybenzol;  $\lambda_{\max} = 436 \text{ nm}$ <sup>[18]</sup>) zum (bezüglich seiner Donor- und Acceptorkomponenten) „inversen CT-Sandwich“ {MV<sup>2+</sup>/DAB/MV<sup>2+</sup>}  $\cong$  „Cyclobis(methylviologen)-p-phenylen<sup>4+</sup>/DAB“ (DAB = p-Dimethoxybenzol;  $\lambda_{\max} = 478 \text{ nm}$ <sup>[19, 20]</sup>). Nicht nur für das zuletzt genannte<sup>[21]</sup> Cyclodimer, sondern auch für die Polymere 1-3 liegt der Gedanke an kollektive Phänomene nahe, die zur Erhöhung sowohl des Acceptorvermögens (gekoppelte MV<sup>2+</sup>-Einheiten) als auch das Donorvermögens (gekoppelte [M<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-Einheiten) beitragen könnten. Ein eindrucksvolles Beispiel für ein „kollektiv ionisierbares“ Ensemble aus sechs Aren-Einheiten, deren  $\pi$ -Systeme voneinander durch CH<sub>2</sub>- und (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Brücken „isoliert“ sind, bildet sphärisches Cryptophan<sup>[22]</sup>.

Der spontan ablaufende Ionenaustausch [Gl. (d), siehe oben<sup>[16, 23]</sup>] spricht für eine bevorzugte Stabilisierung von MV<sup>2+</sup> in 4<sup>[24]</sup>. Auch dieser Umstand könnte zur bathochromen Verschiebung der CT-Anregung (e) beitragen.

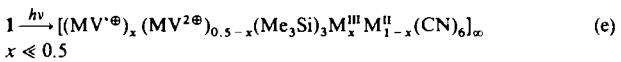


Tabelle 1. Eigenschaften der Produkte 1-5 und ihrer spektroskopischen Vergleichssysteme.

Verb.	G <sup>n+</sup>	M	Farbe	CT-Bande [a, b] $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Vergleichssystem	CT-Bande [a] $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
1a	MV <sup>2+</sup>	Fe	blau	15 870		18 870 [4]
1b	MV <sup>2+</sup>	Ru	ziegelrot	21 740		24 040 [4]
1c	MV <sup>2+</sup>	Os	violett	20 000	G <sup>2+</sup> / [M(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	22 730
2a	BV <sup>2+</sup>	Fe	lindgrün	17 860	[M(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	18 180
2b	BV <sup>2+</sup>	Ru	rotviolett	22 220	/H <sub>2</sub> O[c]	22 730 [e]
2c	BV <sup>2+</sup>	Os	hellviolett	21 050		22 220
3a	MV <sup>2+</sup>	Fe/Ru	violett	20 410	[d]	23 530
3b	MV <sup>2+</sup>	Fe/Ru	violett	20 410		
4a	MV <sup>2+</sup>	Fe	dunkelblau	{25 000 und		{25 320 und
4b	MV <sup>2+</sup>	Ru	dunkelblau	{16 000	G <sup>2+</sup> (PF <sub>6</sub> )	{16 540
5a	BV <sup>2+</sup>	Fe	dunkelviolett	{26 670 und	/NCC <sub>3</sub>	{25 420 und
5b	BV <sup>2+</sup>	Ru	dunkelviolett	{17 860		{16 260

[a] 1-3: intermolekularer Elektronentransfer; 4-5: intramolekulare Anregungen von G<sup>n+</sup>(Hauptbanden). [b] Jeweils feste Proben (KBr-Preßlinge). [c] Lösung von (MV)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O oder (BV)Br<sub>2</sub> und K<sub>4</sub>[M(CN)<sub>6</sub>] (1/1) in H<sub>2</sub>O. [d] Lösung von (MV)Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] und K<sub>4</sub>[Ru(CN)<sub>6</sub>] (1/1/1) in H<sub>2</sub>O. [e] Salz 6b in H<sub>2</sub>O.

daß auch die auffällig farbigen Feststoffe 1-3 (Tabelle 1) bereits echte CT-Komplexe sind.

Die NIR/VIS-Absorptionsspektren von 1a-1c (Abb. 2) sowie von 2a-2c (Tabelle 1) zeigen eine in den Spektren ihrer Komponenten fehlende CT-Bande, deren  $\lambda_{\max}$ -Wert mit

## Arbeitsvorschriften

**1–3 (exemplarisch):** 0.3 mmol  $\left[\left(\text{Me}_3\text{Sn}\right)_4\text{M}(\text{CN})_6\right]_{\alpha}$  (vgl. [1]) werden in einer Lösung von 0.3 mmol  $(\text{MVCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Fluka) oder  $(\text{BV})\text{Br}_2^{[7]}$  in 40 mL  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert. Nach ca. 12 h Röhren (Raumtemperatur), Filtrieren, Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen im Hochvakuum werden analysenreine Produkte (korrekte Elementaranalysen jeweils für C,H,N,Sn und Fe) in Ausbeuten zwischen 82 (1a) und 90% (2b, 2c) erhalten. Zersetzungstemperatur zwischen 200 (1a) und 245 °C (2b).

$\left[\left(\text{Me}_3\text{Sn}\right)_4\text{FeO}_4\text{Ru}_{0.5}(\text{CN})_6\right]_{\alpha}$ : Zugabe einer Lösung von 0.85 g (4.26 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Lösung von 0.19 g (0.53 mmol)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und 0.22 g (0.53 mmol)  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  in 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ; nach 5 h Röhren, Filtrieren, Waschen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen im Hochvakuum werden 0.90 g (0.93 mmol) analysenreines Produkt erhalten (Ausbeute: 87%; korrekte C,H,N,Sn,Fe-Analysen; Zersetzungstemperatur 230 °C).

**4 und 5 (exemplarisch):** Suspendieren (in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre) von 0.3 mmol 1 bzw. 2 in einer Lösung von ca. 3.0 mmol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Merck-Schuchardt) in 30 mL  $\text{O}_2$ -freiem  $\text{H}_2\text{O}$ ; Farbumschlag der Suspension nach Dunkelblau bzw. Dunkelviolett schon nach wenigen Minuten; nach 3 h Röhren (Raumtemperatur), Filtrieren, Waschen, mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen im Hochvakuum (8 h) werden die reinen Produkte (korrekte Elementaranalysen von C,H,N,Sn und Fe) praktisch quantitativ (bezogen auf  $\text{MV}^{2+}$  bzw.  $\text{BV}^{2+}$ ) erhalten. Im  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ -haltigen Filtrat war kein  $\text{MV}^{2+}$  bzw.  $\text{BV}^{2+}$  mehr nachweisbar, stets jedoch  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  bzw.  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

$(\text{BV}^{2+})_2[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **6b**: Zu einer Lösung von 0.10 g (0.24 mmol)  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  in 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wird eine Lösung von 0.24 g (0.48 mmol)  $(\text{BV})\text{Br}_2$  in 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Der dabei spontan ausfallende violette Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und 8 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 74%; korrekte Elementaranalysen (C,H,N,O).

Eingegangen am 25. Mai 1990 [Z 3977]

- [1] S. Eller, P. Brandt, A. K. Brimah, P. Schwarz, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1263.
- [2] Als Typ-B-Verbindungen bezeichnen wir alle mit 1–3 verwandten Wirt-Gast-Systeme, in denen anders als bei den Typ-A-Verbindungen zwischen dem Wirt und dem Gast auch kovalente (einschließlich Wasserstoffbrücken-) Bindungen vorliegen; vgl. hierzu [1] und M. Adam, A. K. Brimah, X.-F. Li, R. D. Fischer, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1595, sowie die Struktur von  $\left[\left(\text{Me}_3\text{Sn}\right)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\right]_{\alpha}$  (U. Behrens, A. K. Brimah, R. D. Fischer, unveröffentlicht).
- [3] a)  $\text{MV}^{2+} = 1,1'\text{-Dimethyl-4,4'-bipyridinium}$ ;  $\text{BV}^{2+} = 1,1'\text{-Dibenzo-4,4'-bipyridinium}$  ( $n = 1, 2$ ; andere Bezeichnung für Methylviologen: Paraquat); b) hinsichtlich weiterer Wirt-Gast-Systeme mit  $\text{MV}^{2+}$  vgl. Fußnote 1 von [19].
- [4] Vgl. H. E. Toma, *Can. J. Chem.* **57** (1979) 2079.
- [5] Donor = Mesitylen, Durol sowie einige Naphthalin- und Anthracenderivate, vgl. K. B. Yoon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6586.
- [6] Zunehmend mehr experimentelle Indizien sprechen dafür, daß dieser und auch verwandten Reaktionen ein wohl partielles, intermediäres Aufbrechen des Polymerverbandes, gefolgt von einem spontanen Aufbau des neu entstehenden Polymers, zugrundeliegt: S. Eller, P. Schwarz, P. Brandt, R. D. Fischer, Unveröffentlichte Ergebnisse; S. Eller, S. Dülzen, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **390** (1990) 309.
- [7] Hergestellt nach W. Geuder, S. Hüning, A. Suchy, *Tetrahedron* **42** (1986) 1665.
- [8] Bemerkenswert ist die völlige Stabilität der im 3D-Koordinationspolymer verbleibenden  $\text{Me}_3\text{Sn}^{IV}$ -Bausteine gegenüber den stark reduzierenden  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ - und  $\text{G}^{2-}$ -Ionen. Die gemäß Gleichung (b) freierwerdenden  $\text{Me}_3\text{Sn}^{IV}$ -Einheiten allerdings werden reduktiv zersetzt.
- [9] Beobachtung eines symmetrischen Signals mit  $g = 2.0416$  ( $T = 22^\circ\text{C}$ ), Linienbreite etwa 2.3 G.
- [10] K. B. Yoon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1128.
- [11] Das Absorptionsspektrum eines KBr-Preßlings von **4b** zeigt z. B. nach dessen 24ständigem Liegen an Luft noch keine merkliche Veränderung. Reines, feinpulriges **4a** verfärbt sich an Luft erst im Laufe einiger Tage nach Grün (die beiden Hauptabsorptionen des  $\text{MV}^{2+}$ -Ions verschmelzen dabei ab 550 nm zu einem sehr breiten Signal).
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **1b**: SYNTEX-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer mit Graphitmonochromator und  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.709261 \text{ \AA}$ ). Orthorhomatische Zelle, Raumgruppe  $Pmn$  mit  $a = 11.248(1)$ ,  $b = 16.459(2)$ ,  $c = 17.648(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 3267 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Der Lösung der Struktur (Abb. 1) liegt noch ein Fehlordnungsmodell für eines der  $\text{CNSnNC}$ -Fragmente zugrunde. Verwendung von 3159 symmetrieeinabhängigen Reflexen mit  $F \geq 4\sigma(F)$ ; nach Verfeinerung von 181 Parametern Konvergenz bei  $R = 0.068$ ,  $R_w = 0.076$  mit  $w = 1.9346 [\sigma^2(F) + 0.0005 F^2]^{-1}$ . Die endgültige Struktur von **1b** wird unter Berücksichtigung einer inzwischen erkannten Überstruktur (Verdoppelung der Parameterzahl) an anderer Stelle im Detail publiziert werden.
- [13] Hinsichtlich zweier erster Typ-B-Strukturen vgl. [2].
- [14] Ein verwandtes Typ-A-System ist das kürzlich beschriebene 3D-Polymer  $\left[\left(\text{NMe}_2\right)_4\text{Cu}^{\text{II}}\text{Zn}^{\text{II}}(\mu\text{-CN})_4\right]_{\alpha}$ : B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1546.

- [15] a)  $E^0$  (gegen SCE) = 0.19 (Fe), 0.70 (Ru) und 0.40 V (Os); vgl. J. C. Curtis, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1562; b)  $E^0 = -0.69$  (MV) und  $-0.58$  V (BV); vgl. Z. Li, C. M. Wang, L. Persaud, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 2592.
- [16] Vgl. D. F. Shriver, *Struct. Bonding (Berlin)* **1** (1966) 32.
- [17] In aller Regel liegt  $\lambda_{\max}(\text{CT})$  für eine Verbindung im Festkörper höher als in Lösung; vgl. H. Kuroda, M. Kobayashi, M. Kinoshita, S. Takemoto, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 457.
- [18] B. L. Allwood, N. Spencer, H. Sharari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1064.
- [19] 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) 1547.
- [20] Sogar konzentrierte  $(\text{MVCl}_2/p\text{-Dimethoxybenzol-Lösungen (Acetonitril, 2/1)})$  zeigen dagegen keine deutlich erkennbare CT-Absorption.
- [21] Die beiden DAB-Einheiten des erstgenannten Cyclodimers sind über sehr lange und somit optimal „isolierende“  $(\text{CH}_2)_n$ -Brücken verknüpft.
- [22] A. Renault, D. Talham, J. Cancéll, P. Batail, A. Collet, J. Lajzerowicz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1249.
- [23] Im Fall **1b** → **4b** läßt sich die Reaktion an den Farbwechseln rot → blau (suspendierter Feststoff) und blau → farblos (wässrige Lösung) gut verfolgen.
- [24] Auch  $E^0$  von  $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{2+}$  hat je nach Lösungsmittel einen anderen Wert; vgl. hierzu C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* **10** (1981) 49.

## Fluoreszenzveränderungen durch Bindung von $\alpha,\omega$ -Alkandiylammonium-Ionen an 9,10-Bis{(1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxacyclooctadecyl)methyl}anthracen: ein System zur molekularen Längenerkennung \*\*

Von A. Prasanna de Silva\* und  
K. R. A. Samankumara Sandanayake

*In memoriam Sylvia Innocence*

Wir berichten hier über eine „Aus-an“-Fluoreszenz, die durch das Erkennen der Länge und Bindung von  $\alpha,\omega$ -Alkandiylammonium-Ionen ausgelöst wird<sup>[1]</sup>. Hiermit eröffnet sich ein Weg zu molekularen Funktionseinheiten, die empfindlich, schnell<sup>[2]</sup> und mit atomarer Auflösung auf Moleküle bestimmter Länge auch über eine größere Entfernung ansprechen<sup>[3]</sup>. Bouas-Laurent, Lehn et al. haben kürzlich ein elegantes Beispiel einer „Monomer-Excimer“-Fluoreszenz zur Längenerkennung veröffentlicht<sup>[4]</sup>. Über einen längenselektiven, auf Absorption basierenden Sensor berichteten Misumi et al.<sup>[5]</sup>, und Schmidtchen et al.<sup>[6]</sup> sowie Sutherland<sup>[7]</sup> haben Veränderungen der Absorption von Gast- oder Wirtmolekül genutzt, um die Längenselektivität ditoper Wirtmoleküle zu messen<sup>[8]</sup>. Die Fluoreszenz einiger polytoper Polyether-Wirtmoleküle ist – wenn auch in anderem Zusammenhang – ebenfalls untersucht worden<sup>[9]</sup>. In einem weiteren Fall zeigte das System – entgegen den Erwartungen – keine Erkennung der Länge des Gastmoleküls<sup>[10]</sup>. Ein interessanter Kontrapunkt zu dem hier erörterten Phänomen ist die durch Bestrahlung mit Licht schaltbare Längenerkennung<sup>[11]</sup>. Eine weitere Motivation für unsere Arbeiten ist die biologische Bedeutung der als Gastmoleküle verwendeten  $\alpha,\omega$ -Alkandiylammonium-Ionen (z. B. Putrescin, Cadaverin) und höherer Polyammonium-Ionen (z. B. Spermin).

[\*] Dr. A. P. de Silva, Dr. K. R. A. S. Sandanayake  
School of Chemistry, Queen's University  
Belfast BT9 5AG (Nordirland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council und von der Queen's University gefördert. Wir danken Dr. H. Q. N. Gunaratne und Irene Campbell für ihre Hilfe.