

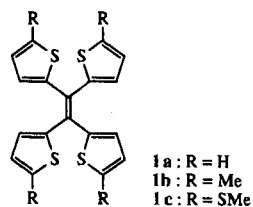
$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 830 (\text{PF}_6^-)$ ,  $1640 \text{ C}=\text{C}$ . – Komplex **8**: gelbe Kristalle nach Umkristallisation aus Aceton/Ethanol 1/1 bei  $-20^\circ\text{C}$ ; ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{FePF}_6$ : C 76.06, H 6.02, Fe 4.98%; gef. C 76.11, H 6.11, Fe 5.13%;  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): zwei Sätze von Benzyl-Signalen für die *endo*- und die *exo*-Arme;  $\delta = 140.4$ ,  $139.3$  (quart.  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $127.5$ ,  $130$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $41.2$ ,  $42.6$  ( $\text{CH}_2$ ),  $110.4$  (quart.  $\text{C}_6\text{H}_2\text{R}_4$ ),  $83.54$  ( $\text{CH}_{\text{ArFe}}$ );  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 7.45$ ,  $6.31$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ , *exo*),  $7.14$ ,  $6.68$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ , *endo*),  $3.43$ ,  $3.62$  ( $\text{CH}_2$ , *exo*),  $2.80$ ,  $2.70$  ( $\text{CH}_2$ , *endo*),  $6.49$  ( $\text{CH}_{\text{ArFe}}$ ),  $5.32$  ( $\text{C}_5\text{H}_3$ ). – Komplex **14**: gelbbraune Kristalle nach Umkristallisation aus Aceton/Ethanol 1/1; ber. für  $\text{C}_{85}\text{H}_{80}\text{CoPF}_6$ : C 78.2, H 6.18, Co 4.51%; gef. C 78.31, H 6.07, Co 4.59%;  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): zwei Sätze von Benzyl-Signalen;  $\delta = 41.6$ ,  $44.2$  ( $\text{CH}_2$ ),  $128$ – $132.5$  ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ),  $42.3$  ( $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ),  $108.5$  ( $\text{C}_5\text{R}_5$ ),  $86.3$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ). – Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale wurden mit Hilfe von Off-Resonance- und DEPT-Techniken zugeordnet. Die NMR-Spektren der anderen Fe- und Co-Komplexe lassen – im Gegensatz zu denen der freien Arene **6** – ebenfalls deutlich *exo*- und *endo*-Arme erkennen.

- [10] a) T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1986; b) D. Catheline, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 417.  
 [11] H. Brown in *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley, New York, **1975**, S. 52.  
 [12] a) K. Mislou, *Chimia* **1986**, 40, 395; b) J.-L. Fillaut, N. de Beaumont, B. Gloaguen, D. Astruc, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [13] Zur Synthese von **12** siehe U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 640.  
 [14] B. Gloaguen, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4607.  
 [15] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.  
 [16] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**; *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **1991**.

## Tetrathienylethylene, eine neue Klasse von Elektronendonoren – Stabilisierung um $90^\circ$ verdrillter Dikationen durch Bildung von Polymethin-Einheiten\*\*

Von Takanori Suzuki, Hiroaki Shiohara, Masayuki Monobe, Tomoo Sakimura, Shoji Tanaka, Yoshiro Yamashita und Tsutomu Miyashi\*

Mehrstufige Redoxsysteme<sup>[1]</sup> haben in letzter Zeit wegen ihrer besonderen Eigenschaften wie Leitfähigkeit und organischer Ferromagnetismus besonderes Interesse erregt. Während Thiophen-Bausteine bereits mehrfach in thienochinoider<sup>[2]</sup> oder kondensierter Form<sup>[3]</sup> zum Design neuartiger Molekülstrukturen herangezogen wurden, ist über ihre Verwendung als Endgruppe von Redoxsystemen noch nicht berichtet worden. Die Stabilisierung eines Carbenium-Ions durch Thiophen-Bausteine<sup>[4]</sup> veranlaßte uns nun zur Synthese einfacher, dennoch bislang unbekannter Tetrakis(2-thienyl)-ethylene **1**, die sich als starke Zweielektronen-Donoren erwiesen, wobei ihre Dikationen durch die Bildung von zwei Polymethin-Einheiten stabilisiert sind.

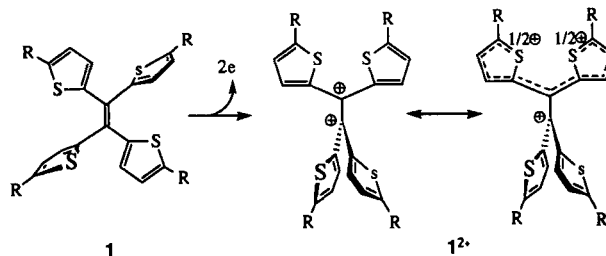


[\*] Prof. Dr. T. Miyashi, Dr. T. Suzuki, H. Shiohara, M. Monobe, T. Sakimura  
 Department of Chemistry, Faculty of Science  
 Tohoku University  
 Sendai 980 (Japan)

Dr. S. Tanaka, Prof. Dr. Y. Yamashita  
 Institute for Molecular Science  
 Okazaki 444 (Japan)

[\*\*] Wir danken Dr. Kimio Akiyama und Prof. Dr. Yusaku Ikegami, Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku University, für die Aufnahme und Auswertung des ESR-Spektrums.

Unsubstituiertes **1a**<sup>[5]</sup> konnte in 41 % Ausbeute durch reduktive Kupplung von Bis(2-thienyl)keton<sup>[6]</sup> mit  $\text{TiCl}_4/\text{Zn}$ <sup>[7]</sup> in siedendem THF erhalten werden. Umsetzung von **1a** mit  $n\text{BuLi}$  in THF im Überschuß und anschließende Zugabe von Methylidiod oder Dimethyldisulfid ergab die tetrasubstituierten Derivate **1b**<sup>[5]</sup> bzw. **1c**<sup>[5]</sup> in einer Ausbeute von 71 bzw. 48 %.



Schema 1. Die Konformationen von **1** und  $1^{2+}$  gemäß der Röntgenstrukturanalyse von **1c** bzw.  $1^{2+}$ .

Das Cyclovoltammogramm von **1a** weist wie das von Tetraphenylethylen einen irreversiblen Redoxübergang auf, doch das Oxidationspotential  $E^{\text{ox}}$ <sup>[8]</sup> des ersteren ist mit  $+0.91 \text{ V}$  wesentlich niedriger als das des zweiten ( $+1.36 \text{ V}$ ). Die an der reaktiven  $\alpha$ -Position des Thiophen-Rings substituierten Verbindungen **1b** und **1c** dagegen gehen reversible einwellige Zweielektronen-Oxidationen ein ( $E^{\text{ox}} = +0.70$  bzw.  $+0.55 \text{ V}$ ). Das Oxidationspotential von **1c** ist nahezu

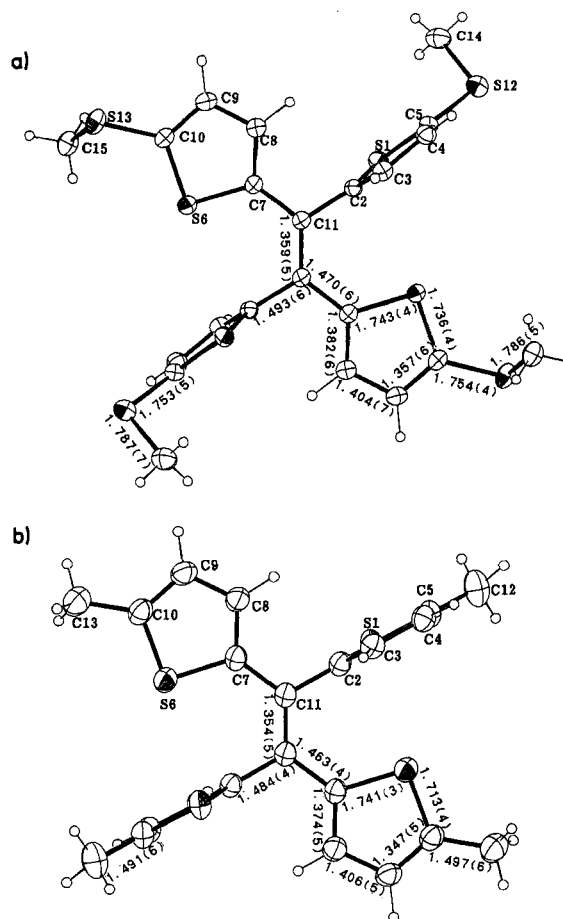


Abb. 1. Strukturen der neutralen Moleküle **1c** (a) und **1b** (b) im Kristall. Die beiden Molekülhälften sind jeweils durch ein Inversionszentrum symmetrieverknüpft. Die Bindungslängen sind in Å angegeben. Weitere Bindungslängen: S1–C2, S1–C5, C2–C3, C3–C4 und C4–C5  $1.728(4)$ ,  $1.730(5)$ ,  $1.353(6)$ ,  $1.418(7)$ ,  $1.360(7)$  (**1c**) sowie  $1.725(3)$ ,  $1.728(4)$ ,  $1.360(4)$ ,  $1.417(5)$  bzw.  $1.351(5)$  bzw. (**1b**).

identisch mit dem des bekannten Elektronendonors Dibenzotetrathiafulvalen ( $E^{\text{ox}} = +0.57$  V). Das blaue Dikation  $1c^{2+}$  konnte nach der elektrochemischen Oxidation von **1c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als stabiles Perchlorat<sup>[5]</sup> isoliert werden.

Röntgenstrukturanalysen<sup>[9]</sup> von **1c** und dem  $1c^{2+}$ -Salz offenbaren eine drastische Veränderung der Molekülgeometrie im Verlauf der Oxidation (Schema 1). Neutrales **1c** läßt sich als planares *trans*-Dithienylethylen beschreiben, das mit zwei senkrecht zur Molekülebene stehenden Thiophen-Ringen substituiert ist (Abb. 1a). In  $1c^{2+}$  hingegen sind die beiden Hälften des Moleküls um die zentrale C-C-Bindung verdreht (Abb. 2). Der Verdrehungsgrad in dem auf einer

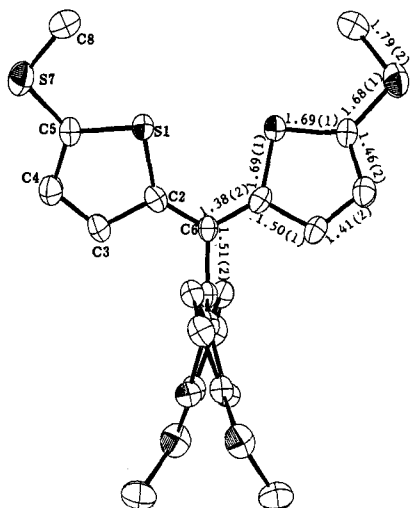


Abb. 2. Struktur des um  $90^\circ$  verdrehten Dikations im Kristall von  $1c^{2+} \cdot 2\text{ClO}_4^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die zentrale C-C-Bindung liegt auf einer  $\bar{4}$ -Achse, so daß nur ein Viertel von  $1c^{2+}$  kristallographisch unabhängig ist; Bindungslängen in Å.

kristallographischen  $\bar{4}$ -Achse liegenden Dikation ist mit  $90^\circ$  größer als die aller bisherigen dikationischen Ethylen-Derivate<sup>[10–12]</sup>. Die Dithienylcarbenium-Einheiten sind nahezu planar, mit einer maximalen Abweichung aus der Ebene von  $0.44$  Å bei den Schwefelatomen<sup>[13]</sup>, was die Delokalisierung jeweils einer positiven Ladung in einer Molekülhälfte verdeutlicht. Der Diederwinkel zweier Thiophen-Ringe beträgt  $35.8^\circ$  und ist damit kleiner als der zwischen zwei Arylgruppen im Tetrakis(*p*-methoxyphenyl)-ethylen-Dikation ( $50.9^\circ$ )<sup>[11]</sup>.

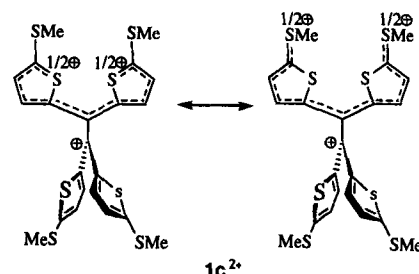
Kürzlich wurde gezeigt, daß die Stabilisierung von Kationen durch Polymethin-Einheiten<sup>[14]</sup> überraschend groß ist und sogar größer als eine aromatische  $[4n+2]\pi$ -Stabilisierung zu sein vermag<sup>[15]</sup>. Die strukturellen Eigenschaften von  $1c^{2+}$  deuten auf ein konjugiertes Polymethin-Gerüst<sup>[16]</sup> in  $1c^{2+}$ -Ionen hin, in dem zwölf Elektronen über elf Atome verteilt sind (Schema 1 rechts). Weitere Belege für die Bildung von Polymethin-Strukturen in  $1c^{2+}$  sind die starke UV-Absorption<sup>[17]</sup> bei  $662$  nm ( $\lg \epsilon = 5.16$  in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) sowie die Alternanz der  $\pi$ -Elektronendichte, wie sie aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen (Tabelle 1) ersichtlich ist.

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen von **1c** und  $1c^{2+}$  [a].

	$\text{C}_{\text{Ethylen}}$	C2	C3	C4	C5	CH3
<b>1c</b>	126.71	144.83	130.60	129.56	140.51	21.64
<b>1c<sup>2+</sup></b>	146.53	140.72	149.14	133.61	187.55	20.38
$\Delta\delta$ [b]	19.82	-4.11	18.54	4.05	47.04	-1.26

[a] In  $\text{CDCl}_3$  (**1c**) oder  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  ( $1c^{2+}$ ). Die Verschiebungen wurden auf der Grundlage von  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen und von COSY-Spektren zugeordnet. [b]  $\delta(1c^{2+}) - \delta(1c)$ .

Anders als bei Trithienylcarbenium-Ionen<sup>[4]</sup> befindet sich die größte positive Partialladung an C5 ( $\Delta\delta = 47.04$ ) und nicht an  $\text{C}_{\text{Ethylen}}$  ( $\Delta\delta = 19.82$ ). Die kurze Bindung von  $1.68(1)$  Å zwischen S7 und C5 sowie die kleinen Torsionswinkel C8-S7-C5-S1  $9.3^\circ$  und C8-S7-C5-C4  $12.8^\circ$  zeigen, daß nicht nur die Thiophen-Schwefelatome, sondern auch die Thiomethyl-Schwefelatome als Endgruppen der Polymethin-Einheiten in  $1c^{2+}$  fungieren (Schema 2).



Schema 2. Beteiligung der S-Atome in  $1c^{2+}$  an der Polymethin-Stabilisierung.

Das ESR-Spektrum des intermediär während der Elektrolyse von **1c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entstehenden Radikalkations deutet auf die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über vier äquivalente Thiophen-Ringe hin<sup>[18]</sup>.

Die Ähnlichkeit von **1c** und **1b** in der Molekülgeometrie (siehe Abb. 1) und im Redoxverhalten legt nahe, daß auch  $1b^{2+}$  durch Polymethin-Einheiten stabilisiert wird. Die Oxidation von **1b** elektrochemisch oder mit  $\text{NOBF}_4$  im Überschuß in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führt zu tiefvioletten Lösungen von  $1b^{2+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 520$  nm;  $\lg \epsilon > 4.65$  bei  $-78^\circ\text{C}$ ). Versuche,  $1b^{2+}$  als Salz zu isolieren, schlugen jedoch fehl; es wurde lediglich ein braunes Harz erhalten.

Die starken Donoreigenschaften der Dithienylmethylen-Bausteine deuten auf deren Eignung zum Design neuartiger Redoxsysteme hin<sup>[19]</sup>. Das Fehlen von Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-Wasserstoffatomen (wie in Diarylcarbenium-Ionen beobachtet<sup>[11]</sup>) ermöglicht die nahezu coplanare Anordnung der Dithienylcarbenium-Einheiten und damit die wirksame Delokalisierung der positiven Ladung über ein Polymethin-Gerüst.

## Experimentelles

**1a:** Zu einer Suspension von niederwertigem Ti, bereitet aus  $\text{TiCl}_4$  (5.88 g, 31.0 mmol) und Zn (4.37 g, 66.8 mmol) in 100 mL wasserfreiem THF, wurde unter Stickstoff Pyridin (2.5 mL, 33.2 mmol) und eine Lösung von Bis(2-thienyl)keton (5.76 g, 29.6 mmol) in THF (15 mL) getropft. Nach 19 h Erhitzen unter Rückfluß wurde das Reaktionsgemisch auf 600 mL einer 10proz. wäßrigen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung gegossen und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Der Extrakt wurde mit gesättigter, wäßriger NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Abdestillation des Lösungsmittels und Waschen des festen Rückstandes mit Benzol ergab blaßorange Kristalle, die durch Gradientensublimation ( $185^\circ\text{C}$ ,  $4 \times 10^{-2}$  Torr) weiter gereinigt wurden. Man erhielt 2.16 g (41 %) **1a**.

**1b:** Eine Lösung von **1a** (84.0 mg, 0.236 mmol) in THF (15 mL) wurde unter Stickstoff bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit  $n\text{BuLi}$  in *n*-Hexan (3.2 mL, 1.3 mol  $\text{dm}^{-3}$ , 4.16 mmol) versetzt. Nach 18 h Rühren bei  $-40^\circ\text{C}$  wurde Methyljodid (3.41 g, 24.0 mmol) zugegeben und die Temperatur im Verlauf von 1 h auf  $20^\circ\text{C}$  erhöht. Das Gemisch wurde auf 100 mL Wasser gegossen und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Waschen des Extraktes mit gesättigter, wäßriger NaCl-Lösung, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Abdestillation des Lösungsmittels und chromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan, 1/4) des orangenen Rückstandes ergaben 69 mg (71 %) **1b**.

**1c:** Analog wie für **1b** beschrieben wurde **1a** (1.07 g, 3.00 mmol) unter Stickstoff mit  $n\text{BuLi}$  in *n*-Hexan (32 mL, 1.3 mol  $\text{dm}^{-3}$ , 41.6 mmol) 6.5 h bei  $-40^\circ\text{C}$  umgesetzt und dann Dimethyldisulfid (10.5 g, 111 mmol) zugegeben. Aufarbeitung und chromatographische Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan 1/9) ergaben 780 mg (48 %) **1c**. Neben **1c** konnte das Tris(methylthio)-Derivat in Form gelber Kristalle (320 mg, 22%) aus dem Produktgemisch isoliert werden.

Eingegangen am 21. Oktober 1991 [Z 4982]

**1a**, 139376-06-0; **1b**, 139376-67-1; **1c**, 139376-68-2; **1c<sup>2+</sup>** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 139407-25-3; **1c<sup>+</sup>**, 139376-09-3; **1c** · (DDQ)<sub>2</sub>, 139376-16-6; **1c** · (I<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 139376-11-7; Bis(2-thienyl)keton, 704-38-1.

- [1] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 875.
- [2] E. Günther, S. Hünig, K. Peters, H. Rieder, H. G. von Schnering, J.-U. von Schütz, S. Söderholm, H.-P. Werner, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 204; K. Takahashi, T. Suzuki, K. Akiyama, Y. Ikegami, Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4576.
- [3] Y. Kono, H. Miyamoto, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, T. Tanaka, M. Sawada, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1222; A. Ishii, J. Nakayama, J. Kazami, Y. Ida, T. Nakamura, M. Hoshino, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 78; A. Tsubouchi, N. Matsumura, H. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 520.
- [4] B. Abarca, G. Asensio, R. Ballesteros, T. Varea, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3224.
- [5] Alle Verbindungen lieferten zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten. **1a**: blaßgelbe Prismen, Fp = 196–198 °C; MS (25 eV): *m/z* 356 (*M*<sup>+</sup>, 100), 290 (39); <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40–7.20 (m, 4H; H<sub>5</sub>), 7.00–6.80 (m, 8H; H<sub>3,4</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3070, 1422, 1348, 1233, 1125, 1049, 850, 778, 700; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 284 (15200), 354 (15000), 370 (15300). – **1b**: blaßgelbe Nadeln, Fp = 122.5–123 °C; MS (25 eV): *m/z* 412 (*M*<sup>+</sup>, 100), 364 (18); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.65 (d, *J* = 3.4 Hz, 4H; H<sub>3</sub>), 6.57 (dq, *J* = 3.4, 1.0 Hz, 4H; H<sub>4</sub>), 2.43 (d, *J* = 1.0 Hz, 12H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 142.17 (C2), 141.81 (C5), 129.67 (C3), 126.74 (C<sub>ethylene</sub>), 124.79 (C4), 15.47 (CH<sub>3</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2900, 1456, 1439, 1237, 1223, 810, 791, 774; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 296 (16100), 368 (16200), 382 (17400). – **1c**: gelbe Nadeln, Fp = 98.5–99.5 °C; MS (70 eV): *m/z* 540 (*M*<sup>+</sup>, 100), 525 (29), 494 (25); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.87 (d, *J* = 3.8 Hz, 4H; H<sub>4</sub>), 6.73 (d, *J* = 3.8 Hz, 4H; H<sub>3</sub>), 2.47 (s, 12H; CH<sub>3</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1424, 1314, 964, 804, 772; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 288 (13200), 326 (15500), 404 (18200). – **1c<sup>2+</sup>** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: tiefviolette Prismen, Fp = 171–175 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): δ = 7.94 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H; H<sub>3</sub>), 6.36 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H; H<sub>4</sub>), 2.97 (s, 12H; CH<sub>3</sub>); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1498, 1422, 1360, 1312, 1184, 1168, 1140, 1106, 1082 (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), 1020; UV/VIS (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 352 (36300), 400 (12900), 446 (24200), 656 (145600), 662 (144000).
- [6] R. M. Acheson, K. E. MacPhee, P. G. Philpott, J. A. Barltrop, *J. Chem. Soc.* **1956**, 698.
- [7] D. Lenoir, *Synthesis* **1977**, 553.
- [8] Alle Potentialangaben im Text in Volt gegen die Standardkalomelektrode wurden cyclovoltammetrisch unter identischen Bedingungen (0.1 mol dm<sup>-3</sup> Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> in MeCN, Pt-Draht-Elektrode, Scangeschwindigkeit 100 mVs<sup>-1</sup>, E<sup>0</sup>(Ferrocen) = +0.38 V) erhalten. Die Oxidationszahl von **1b** wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit der Peakströme mit Tetrathiafulvalen als externen Standard bestimmt. Im Falle irreversibler Redoxprozesse wurde E<sup>0</sup> als E<sub>pa</sub> (anodisches Peakpotential) – 0.03 V berechnet.
- [9] **1c**: C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>S<sub>8</sub>, *M* = 540.86, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ , *a* = 9.581(2), *b* = 10.887(1), *c* = 6.031(1) Å,  $\alpha$  = 93.39(1)°,  $\beta$  = 93.78(2)°,  $\gamma$  = 81.14(1)°, *V* = 619.5(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 1,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.450 g cm<sup>-3</sup>, 3039 gemessene Reflexe (MoK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0.71049 Å,  $\mu$  = 7.018 cm<sup>-1</sup>, 2 $\theta$  < 58°), von denen 2867 mit *F* > 0 zur Strukturverfeinerung herangezogen wurden. – **1c<sup>2+</sup>** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>S<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>, *M* = 824.69, tetragonal, Raumgruppe P4/n, *a* = *b* = 10.819(2), *c* = 14.202(2) Å, *V* = 1662.5(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.647 g cm<sup>-3</sup>, 1916 gemessene Reflexe (MoK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0.71049 Å,  $\mu$  = 8.835 cm<sup>-1</sup>, 2 $\theta$  < 55°), davon 936 mit *F* > 3 $\sigma$ (*F*) zur Strukturverfeinerung herangezogen. – **1b**: C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>S<sub>4</sub>, *M* = 412.64, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, *a* = 9.578(4), *b* = 8.496(1), *c* = 13.178(3) Å,  $\beta$  = 101.73(3)°, *V* = 1050.0(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.305 g cm<sup>-3</sup>, 1811 gemessene Reflexe (CuK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 1.5418 Å,  $\mu$  = 41.09 cm<sup>-1</sup>, 2 $\theta$  < 126°), davon 1490 mit *F* > 3 $\sigma$ (*F*) zur Strukturverfeinerung herangezogen. – Die Daten wurden mit einem AFC-5R-Diffraktometer bei 286 K gesammelt. Bei **1b** wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt ( $\Psi$ -Scan-Methode). Eine Blockdiagonal-Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab *R* = 0.0460 für **1c**, 0.1211 für **1c<sup>2+</sup>** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 0.0387 für **1b**. Wegen der starken Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle und eines Gegenions sind der *R*-Wert und die esd's von **1c<sup>2+</sup>** · 2 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sehr groß. Ein Vergleich mit den Bindungslängen in **1c** ist deshalb unmöglich. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55915, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1684.
- [11] N. C. Baenziger, R. E. Buckles, T. D. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3405.
- [12] Die Konformationen substituierter Ethylen-Dikationen wurden mit ab-initio-Methoden untersucht. Sie ergaben eine planare Geometrie für die Kationen C<sub>2</sub>X<sub>3</sub><sup>2+</sup> (X = F oder OH), in denen keine sterische Hinderung zwischen vicinalen Substituenten wirksam ist: G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2476.
- [13] Der interatomare Abstand zweier Thiophen-Schwefelatome (3.19 Å) ist kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.70 Å). Angesichts der Anisotropie der freien Elektronenpaare am Schwefel dürften deshalb weder repulsive noch attraktive Wechselwirkungen von großer Bedeutung sein: D. B. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1407.
- [14] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1023; H. A. Staab, J. Hofmeister, C. Krieger, *ibid.* **1991**, 103, 1003 bzw. **1991**, 30, 1030; H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *ibid.* **1991**, 103, 1194 bzw. **1991**, 30, 1180.
- [15] H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 714.
- [16] S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 984; S. Dähne, F. Moldenhauer, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1985**, 15, 77–83.
- [17] F. A. Mikhailenko, L. I. Shevchuk, *Synthesis* **1973**, 621.
- [18] **1c<sup>2+</sup>**: *a*<sup>0</sup>[G] = 2.25 (4H; H<sub>3</sub>), 0.16 (4H; H<sub>4</sub>), 0.62 (12H; Me). Das experimentelle ESR-Spektrum konnte nicht mit der Annahme eines über zwei Thiophen-Ringe delokalisierten ungepaarten Elektrons simuliert werden. Über Details der ESR-Studien wird getrennt berichtet werden.
- [19] **1c** bildet Charge-Transfer-Komplexe mit Dichlordicyanbenzochinon (DDQ) und Iod: **1c** · (DDQ)<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Violette Prismen, Fp = 134–137 °C (Zers.); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2205, 1570, 1496, 1364, 1306, 1188, 1172, 1022; Pulverleitfähigkeit:  $\sigma$  [S cm<sup>-1</sup>] = 5.0 × 10<sup>-9</sup>. – **1c** · (I<sub>2</sub>)<sub>4</sub>: Violette Nadeln, Fp = 87–95 °C (Zers.); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1492, 1426, 1453, 1308, 1184, 1166, 1138, 1100, 1020; Pulverleitfähigkeit:  $\sigma$  [S cm<sup>-1</sup>] = 5.3 × 10<sup>-8</sup>.

## Synthetische kationische Rezeptormoleküle für Alkohole\*\*

Von Luis Méndez, Raymond Singleton, Alexandra M. Z. Slawin, J. Fraser Stoddart\*, David J. Williams und M. Kevin Williams

In den Anfängen der supramolekularen Chemie wurde vor allem die Bindung kationischer Gastmoleküle in apolaren Lösungsmitteln an neutrale Wirtmoleküle untersucht<sup>[1]</sup>. Starke Bindungen zwischen Wirt- und Gastmolekül sind in diesen Fällen die Folge von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem geladenen Gastmolekül und Dipolen, die an den Heteroatomen des Wirtmoleküls zentriert sind. Die Entwicklung von Wirtmolekülen, mit denen es gelingt, neutrale Gastmoleküle zu binden, erwies sich sowohl vom Konzeptionellen als auch vom Praktischen her als sehr viel mühseliger. Die wesentlichen intermolekularen Wechselwirkungen, die für die Komplexierung<sup>[2]</sup> neutraler Gastmoleküle mit neutralen Wirtmolekülen genutzt wurden, sind die Wasserstoffbrückenbindung, Wechselwirkungen durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung sowie der hydrophobe Effekt. In den meisten Fällen beruht die Bindung zwischen Gast und Wirt darauf, daß mehrere dieser nichtkovalenten Bindungsformen gleichzeitig und sich unterstützend wirken<sup>[3]</sup>. Gastmoleküle wie Phenole<sup>[4]</sup>, Harnstoff-Derivate<sup>[5]</sup>, Barbiturate<sup>[6]</sup> und Nucleotide<sup>[7]</sup> bilden starke Komplexe mit komplizierten synthe-

[\*] Prof. J. F. Stoddart  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)

Dr. L. Méndez, Dr. M. K. Williams  
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. R. Singleton  
Scimat Limited  
Techno Trading Estate, Bramble Road  
Swindon SN2 6EZ (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council, von Scimat Limited und vom spanischen Ministerio de Educación y Ciencia gefördert.