

Schem. 6. (1) 10 mg (3.85×10^{-5} mol) **1** in 10 mL Brom (0.20 mol) werden in einer mit Überdruckventil gesicherten Glasampulle (60 mL) 8 h mit einer 300 W-Tageslichtlampe auf ca. 130°C erhitzt. (2) Pt/H_2 ; Ethylacetat/Methanol, Raumtemperatur, 3 d.

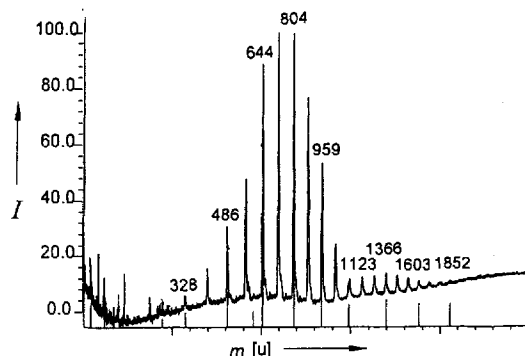


Abb. 4. LD-TOF-Massenspektrum von **2** und weiteren Produkten der Chlorierung von **1** nach Schem. 6. I = relative Intensität, m = Masse in Atommasseinheiten u.

lytischer Hydrierung **1** weitgehend ($> 90\%$) zurückgewonnen.

Im massenspektroskopischen Verhalten der poly- und per-funktionalisierten Dodecahedrane, speziell der Polyhalogenide^[21], ergeben sich aufschlußreiche Parallelen und Unterschiede zu poly- und per-funktionalisierten (chlorierten^[22], bromierten^[23], fluorierten^[24]) C_{60} -Fullerenen. Mit den Möglichkeiten zur (gezielten) Polyfunktionalisierung von **1** und Derivaten von **1** gewinnt die Chemie dieser Käfigmoleküle neue Dimensionen. Vor allem mit dem Zugang zu mehrfach ungesättigten Dodecahedranen, im Extremfall zum C_{20} -Fulleren **4**, werden reizvolle präparative und theoretische Aspekte der experimentellen Bearbeitung zugänglich.

Eingegangen am 15. Juli 1993 [Z 6214]

- [1] R. Hoffmann, *Sci. Am.* **1993**, 268, Nr. 2, S. 40; *Spektrum Wissensch.* **1993**, Nr. 4, S. 68.
- [2] K. Weber, H. Prinzbach, R. Schmidlin, R. Gerson, G. Gescheidt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 875, zit. Lit.
- [3] L. A. Paquette, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1051; L. A. Paquette, J. C. Weber, T. Kobayashi, Y. Miyahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8591; G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, W.-D. Fessner, T. Kobayashi, L. A. Paquette, *ibid.* **1988**, 110, 8599.
- [4] R. Pinkos, J. P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 310; R. Pinkos, J. P. Melder, K. Weber, D. Hunkler, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7173.
- [5] J. P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, J. Wörth, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10213.
- [6] W.-D. Fessner, H. Prinzbach (*The Pagoda Route to Dodecahedranes*) in *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, **1990**, S. 353.
- [7] D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3704; V. Parasuk, I. Almof, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 184, 187; C. J. Brabec, E. Anderson, B. N. Davidson, S. A. Kajihara, Q. M. Zhang, J. Bernholc, D. Tomance, *Phys. Rev. B Rapid Commun.* **1992**, 46, 7326; G. van Helden, M. T. Hsu, N. G. Gotts, P. R. Kemper, M. T. Bowcs, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 204, 15; R. C. Haddon, *Science* **1993**, 261, 1545.
- [8] **4** ist das Endglied in der Reihe der Dodecahedrapolyene. Entgegen ursprünglichen Rechnungen und Erwartungen [9] haben sich Dodecahedrene und nicht-konjugierte Dodecahedradiene [4, 5, 12] als thermisch überraschend stabil erwiesen; aufgrund sterischer Abschirmung der stark

- abgewinkelten C-C-Doppelbindungen $\Phi = 43-50^\circ$) erfolgt Dimerisierung erst bei hohen Temperaturen [10]. Schon bisher waren $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$ -Triene und $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ -Tetraene durch intensive Signale in den Massenspektren mehrfach funktionalisierter Dodecahedrane nachgewiesen [4, 5, 10, 12]. Mehrfache *cis*-HX-Eliminierung zur Freisetzung mehrfach ungesättigter Dodecahedrane ist mit Schwesinger-Basen [11] jüngst möglich geworden.
- [9] A. B. McEwen, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4357.
 - [10] K. Weber, Dissertation, Universität Freiburg, **1993**.
 - [11] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1372, zit. Lit.
 - [12] F. Wahl, Dissertation, Universität Freiburg, **1993**.
 - [13] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3901; E. W. Della, J. Tsanaktisidis, *Aust. J. Chem.* **1989**, 42, 61; D. H. R. Barton, J. C. Jaszberenyi, D. Tang, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3381.
 - [14] C. Chatgililoglu, D. Griller, M. Lesage, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3641.
 - [15] K. Weber, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 619; vgl. L. A. Paquette, D. R. Lagerwall, H.-G. Korth, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5413.
 - [16] G. Poly, *Act. Math.* **1937**, 68, 145; J. M. Schulman, T. Venanzi, R. L. Disch, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5335; J. S. Garavalle, J. E. Leonhard, *J. Comput. Chem.* **1985**, 9, 133; L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, W. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5441.
 - [17] G. Rücker, C. Rücker, *Chimia* **1990**, 44, 116; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1990**, 30, 187.
 - [18] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics (ACS Monogr. 177)*, American Chemical Society, Washington D.C., **1982**.
 - [19] Auch die in jüngsten „brutalen“ Chlorierungsexperimenten mit **7a** erzeugten Polychloride (u.a. $\text{C}_{20}\text{Cl}_{14}(\text{CCl}_3)_2$) sind in Standardlösungsmitteln löslich.
 - [20] J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 95.
 - [21] Die Fluorierung von **1** wird von Prof. A. Haas und Dr. M. Lieb (Universität Bochum) bearbeitet.
 - [22] F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, Jr., J. C. Calabrese, N. Herron, R. Y. Young, E. Wassermann, *Science* **1992**, 256, 822; G. A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Aniszfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9385; G. K. S. Prakash, I. Bucsi, R. Aniszfeld, G. A. Olah (*Improved Preparation, Chemical Reactivity, and Functionalization of C_{60} and C_{70} Fullerenes*) in *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, Weinheim, **1993**, S. 301.
 - [23] P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, 357, 479; F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, E. Wassermann, *Science* **1992**, 256, 822.
 - [24] R. Taylor, G. J. Langley, A. K. Brisdon, J. H. Holloway, E. G. Hope, H. W. Kroto, D. R. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 875.

Phenothiazin-Bipyridinium-Oligooxacyclophane**

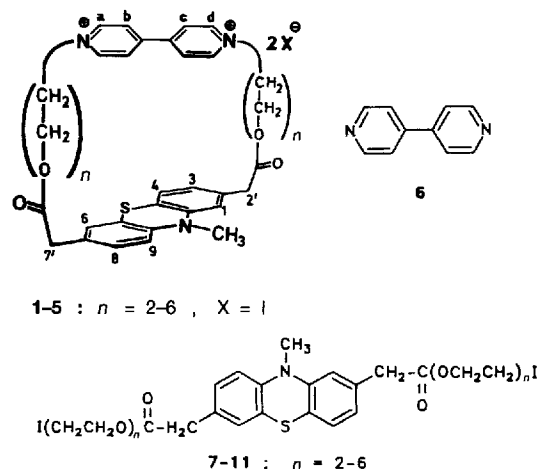
Von Christoph Petry, Martina Lang, Heinz A. Staab und Helmut Bauer*

Intermolekulare Elektron-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen von Phenothiazin mit Acceptoren, z. B. 1,3,5-Trinitrobenzol^[1], Tetracyanindimethan^[2], Tetracyanbenzol^[3], Tetracyanethylen^[3], Chinonen^[3], Pyromellitsäuredianhydrid^[4] und 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-Dikation (Methylviologen)^[5], sind schon länger bekannt. Erst in den letzten Jahren aber wurden Verbindungen untersucht, in denen eine Phenothiazin- mit einer dikationischen Bipyridin-Einheit über eine Oligomethylenkette kovalent verbunden ist^[6-8]. Diese Untersuchungen bezogen sich auf die Komplexierung mit Cyclodextrinen und den Elektronentransfer zwischen der Phenothiazin- und der Bipyridinium-Komponente.

[*] Prof. Dr. H. Bauer, Dr. C. Petry, M. Lang, Prof. Dr. H. A. Staab
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Abteilung Organische Chemie
Jahnstraße 29, D-69120 Heidelberg

[**] Elektron-Donor-Akzeptor-Verbindungen, 49. Mitteilung. – 48. Mitteilung: H. A. Staab, A. Döhling, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2215–2218.

Wir berichten nun zum einen über die ersten zweifach verbrückten Phenothiazin-Bipyridinium-diiodid-Systeme **1–5** mit Oligooxacyclophanstruktur, zum anderen über den erstaunlichen Befund, daß sich im 38gliedrigen Makrocyclus **2** Donor und Acceptor in Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Acetonitril einander nahe kommen. Als Brücken in den Cyclophanen wurden verschiedenen lange Oligoethylenglycol-Fragmente verwendet. Die Verbindungen mit weitem Lumen sollten Metall-Ionen koordinativ binden können, so daß eine Metall-Ionen-induzierte Annäherung zwischen Donor und Acceptor erzielt werden könnte.

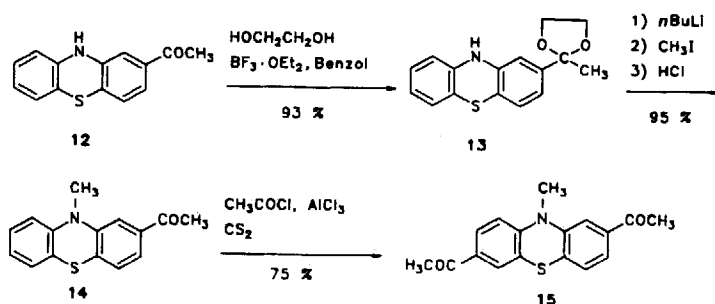


Die Oligooxa[3n + 2]cyclophane **1–5** wurden durch doppelte Alkylierung von 4,4'-Bipyridin **6** mit den entsprechenden 2,7-Bis(ω -iod-oligoalkylcarbonylmethyl)-10-methylphenothiazinen **7–11** in siedendem Nitromethan (3–7 Tage) nach der Verdünnungsmethode in 8, 12, 20, 13 bzw. 9% Ausbeute erhalten. Das Tetraoxa[8.8]cyclophan **1** kristallisiert aus Wasser in Form kleiner schwarzer Blättchen (Schmp. 262 °C, Zers.), das Hexaoxa[11.11]cyclophan **2** als feine schwarze Nadeln (Schmp. 138–139 °C) und das Octaoxa[14.14]cyclophan **3** aus Methanol in Form tiefroter Blättchen (allmähliches Erweichen ab 75 °C). Die Decaoxa[17.17]- und Dodecaoxa[20.20]cyclophane **4** bzw. **5** wurden durch Chromatographie an P2-Gel (BIO-RAD) mit einem wäßrigen Puffer aus 0.11 M Essigsäure und 0.1 M Triethylamin gereinigt. Durch anschließenden Ionenaustausch an DOWEX 1 \times 8 (Iodidform) wurden **4** und **5** als rotbraune amorphe Pulver erhalten (Erweichen ab 70 °C bzw. 60 °C). Diese Cyclophane schließen jeweils ca. zwei Äquivalente Triethylammoniumiodid ein.

Die Synthesen der Phenothiazin-Cyclisierungskomponenten **7–11** gehen alle von dem bekannten 2,7-Diacetyl-10-

Tabelle 1. Physikalische Daten von **1–5**, 1,1'-Didodecyl-4,4'-bipyridiniumdiiodid und **24**.

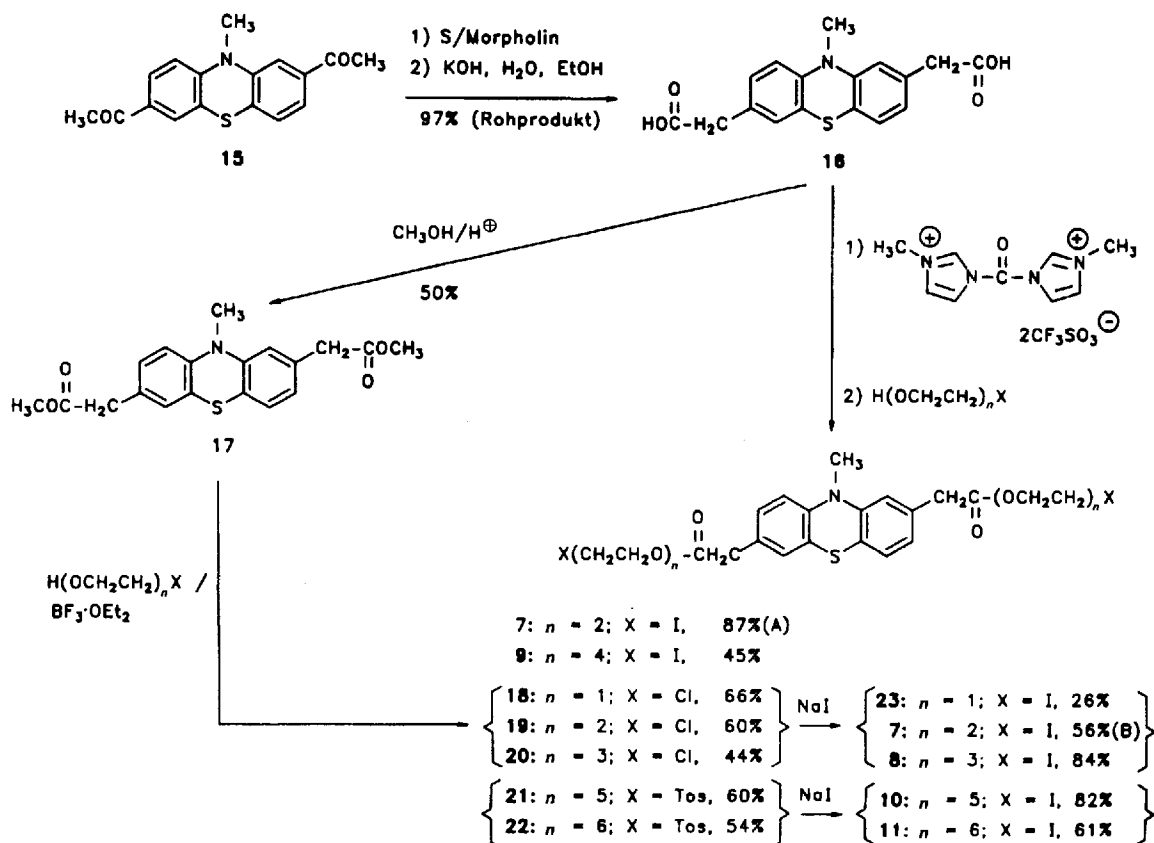
<p>1: ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 3.11$ (s, 3H, NCH₃), 3.55 (s, 2H, 7'-CH₂), 3.63 (s, 2H, 2'-CH₂), 3.73 (m, 4H, N⁺CH₂CH₂OCH₂), 3.94 (m, 4H, N⁺CH₂CH₂), 4.18 (m, 4H, CO₂CH₂), 4.75 (t, ³J = 4.7 Hz, 2H, N⁺CH₂), 4.84 (t, ³J = 4.7 Hz, 2H, N⁺CH₂), 6.70 („d“, 1H, ArH, Pos. 1), 6.76 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, ArH Pos. 3 und Pos. 9), 6.86 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, ArH, Pos. 6), 6.96 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H, ArH, Pos. 4), 7.00 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, ArH, Pos. 8), 8.49 (m, 4H, PyH), 9.02 (d, ³J = 6.9 Hz, 2H, PyH), 9.08 (d, ³J = 6.9 Hz, 2H, PyH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1740$ cm⁻¹ [ν(C=O)]; MS (FAB): m/z 627 (100%) [$M^+ - 2I$]; korrekte Elementaranalyse für C₃₅H₃₇I₂N₃O₈S.</p> <p>2: ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 3.11$ (s, 3H, NCH₃), 3.60–3.75 (m, 16H, CH₂, darin 3.64, s für 7'-CH₂ und 3.74, s für 2'-CH₂), 4.08 (m, 4H, N⁺CH₂CH₂), 4.42 (m, 4H, CO₂CH₂), 5.12 (m, 4H, N⁺CH₂), 6.69 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, ArH, Pos. 1), 6.71 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, ArH, Pos. 9), 6.89 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, ArH, Pos. 3), 6.90 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, ArH, Pos. 6), 6.95 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, ArH, Pos. 4), 7.13 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, ArH, Pos. 8), 8.06 (d, ³J = 6.9 Hz, 2H, PyH), 8.17 (d, ³J = 6.9 Hz, 2H, PyH), 9.28 (d, ³J = 6.9 Hz, 2H, PyH), 9.38 (d, ³J = 6.9 Hz, 2H, PyH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1730$, 1712 cm⁻¹ [ν(C=O)]; MS (FAB): m/z 715 (100%) [$M^+ - 2I$]; korrekte Elementaranalyse für C₃₉H₄₅I₂N₃O₈S · H₂O.</p> <p>3: ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 3.16$ (s, 3H, NCH₃), 3.30–3.65 (m, 24H, CH₂), 3.96 (m, 4H, N⁺CH₂CH₂), 4.15 (m, 4H, CO₂CH₂), 4.85 (m, 4H, N⁺CH₂CH₂), 6.74 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, ArH, Pos. 9), 6.77 („d“, 1H, ArH, Pos. 1), 6.79 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, ArH, Pos. 3), 6.93 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, ArH, Pos. 4), 6.96 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, ArH, Pos. 6), 7.03 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, ArH, Pos. 8), 8.50 (m, 4H, PyH), 9.21 (m, 4H, PyH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1726$ cm⁻¹ [ν(C=O)]; MS (FAB): m/z 803 (100%) [$M^+ - 2I$]; korrekte Elementaranalyse für C₄₃H₅₃I₂N₃O₁₀S · 1/2 H₂O.</p> <p>4: ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 3.23$ (s, 3H, NCH₃), 3.50–3.75 (m, 32H, CH₂), 4.10 (m, 4H, N⁺CH₂CH₂), 4.37 (m, 4H, CO₂CH₂), 5.02 (m, 4H, N⁺CH₂CH₂), 6.73 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, ArH, Pos. 9), 6.80 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, ArH, Pos. 1), 6.86 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, ArH, Pos. 3), 6.93 (d, ³J = 7.8 Hz, 1H, ArH, Pos. 4), 6.99 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, ArH, Pos. 6), 7.12 (dd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, ArH, Pos. 8), 8.35 (m, 4H, PyH), 9.31 (d, ³J = 6.0 Hz, 2H, PyH), 9.35 (d, ³J = 6.6 Hz, 2H, PyH); Triethylammoniumiodid bei $\delta = 1.43$ (t, ³J = 7.3 Hz) und 3.13 (q, ³J = 7.3 Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1724$ cm⁻¹ [ν(C=O)]; MS (FAB): m/z 891 (100%) [$M^+ - 2I$]; korrekte Elementaranalyse für C₄₇H₆₁I₂N₃O₁₂S · 1.2(C₂H₅)₃NHl.</p> <p>5: ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 3.28$ (s, 3H, NCH₃), 3.50–3.60 (m, 30H, CH₂), 3.64–3.69 (m, 10H, CH₂), 4.07 (m, 4H, N⁺CH₂CH₂), 4.27 (m, 4H, CO₂CH₂), 5.00 (br, 4H, N⁺CH₂CH₂), 6.79 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, ArH, Pos. 1), 6.79 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, ArH, Pos. 9), 6.86 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, ArH, Pos. 3), 6.98 (d, ³J = 8.3 Hz, 1H, ArH, Pos. 4), 7.00 (d, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, ArH, Pos. 6), 7.12 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, ArH, Pos. 8), 8.53 (d, ³J = 5.2 Hz, 4H, PyH), 9.32 (m, 4H, PyH); Triethylammoniumiodid bei $\delta = 1.43$ (t, ³J = 7.3 Hz) und 3.15 (q, ³J = 7.3 Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1728$ cm⁻¹ [ν(C=O)]; MS (FAB): m/z 980 (100%) [$MH^+ - 2I$]; korrekte Elementaranalyse für C₅₁H₆₉I₂N₃O₁₄S · 1.8 (C₂H₅)₃NHl.</p>	<p>1,1'-Didodecyl-4,4'-bipyridiniumdiiodid: ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 0.85$ (t, ³J = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.15–1.45 (m, 40H, CH₂), 1.98 („t“, br, 4H, CH₂), 4.71 (t, ³J = 7.3 Hz, 4H, CH₂), 8.81 (d, ³J = 6.7 Hz, 4H, PyH), 9.42 (d, ³J = 6.7 Hz, 4H, PyH).</p> <p>24: ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 3.22$ (s, 3H, NCH₃), 3.50–3.80 (m, 40H, CH₂), 4.05 („t“, br, 2H, NCH₂CH₂), 4.09 („t“, br, 2H, NCH₂CH₂), 4.46 (br, 4H, CO₂CH₂), 4.64 (t, ³J = 4.6 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 4.70 (t, ³J = 4.7 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 6.77 (d, ³J = 8.4 Hz, 1H, ArH, Pos. 9), 6.80 („d“, 1H, ArH, Pos. 1), 6.88 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J nicht ablesbar, 1H, ArH, Pos. 3), 6.97 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, ArH, Pos. 4), 6.98 (s, 1H, ArH, Pos. 6), 7.11 (dd, ³J = 8.3, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, ArH, Pos. 8), 8.26 (d, ³J = 6.8 Hz, 1H, PyH), 8.30 (d, ³J = 6.8 Hz, 1H, PyH), 8.89 (d, ³J = 6.7 Hz, 1H, PyH), 8.94 (d, ³J = 6.7 Hz, 1H, PyH); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1699$ cm⁻¹ [ν(C=O)]; MS (FAB): m/z 1891 (24%, $MH^+ - I$), 1764 (89%, $MH^+ - 2I$), 1637 (27%, $MH^+ - 3I$), 1372 (27%, $MH^+ - BaI_4$), 980 (100%, $MH^+ - Ba_2I_6$); korrekte Elementaranalyse für C₅₁H₆₉I₂N₃O₁₄S · 2 BaI₂.</p>
---	---



Schema 1. Darstellung von 2,7-Diacetyl-10-methylphenothiazin.

methylphenothiazin **15**^[9] aus, das man durch Friedel-Crafts-Acylierung von 2-Acetyl-10-methylphenothiazin **14** erhält (Schema 1). **Vorsicht:** Verbindung **14** empfehlen wir, nicht über die beschriebene N-Methylierung von käuflichem 2-Acetylphenothiazin **12** mit Methyljodid im Bombenrohr herzustellen^[10]. Unter mehreren Versuchen dieser Art baute sich einmal ein solcher Druck im Glasrohr auf, daß es zu einer Explosion kam. Sicherer ist der Umweg über das Ketal **13** mit anschließender Methylierung bei – 20 °C.

Eine Verknüpfung von Phenothiazin **15** mit 4,4'-Bipyridin nur über (CH₂OCH₂)_n-Brücken war nicht realisierbar, da

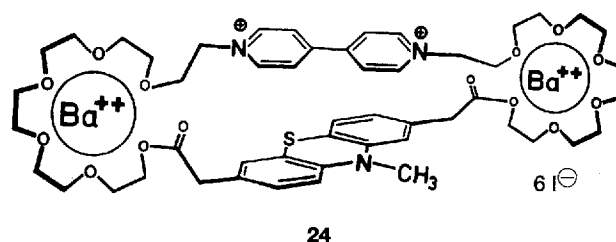


Schema 2. Darstellung der Phenothiazin-Cyclisierungskomponenten.

sich Bis(2,7-alkoxymethyl)-10-methylphenothiazine als Modellverbindungen nicht darstellen ließen und im Bis(2,7-methoxyethyl)-10-methylphenothiazin die Ethergruppen bereits mit Wasser zum Diol gespalten werden. Die Oligooxabriden wurden deshalb über Esterfunktionen mit dem Phenothiazingerüst verknüpft. Zu diesem Zweck wurde **15** durch eine Willgerodt-Kindler-Reaktion in die Dicarbonsäure **16** und diese dann auf zwei Wegen in die Phenothiazin-Cyclisierungskomponenten **7–11** übergeführt (Schema 2). Der erste Weg verläuft über den Dimethylester **17** durch Umesterung mit Monochloroligoethylenglycolen, der zweite Weg über eine Veresterung von **16** mit Monoiod- oder Mono-*p*-toluolsulfonyl-oligoethylenglycolen unter Verwendung des Azolids 1,1'-Carbonyl-bis(3-methylimidazolium)trifluormethansulfonat^[11] als Kondensationsmittel. Die Dichloride **18–20** und die Ditoluolsulfonate **21** und **22** konnten leicht mit Natriumiodid in die reaktiveren Diiodide **7, 8** und **23** bzw. **10** und **11** umgewandelt werden. Das Diiodid **23** lieferte mit Bipyridin kein Cyclisierungsprodukt.

Die Cyclophane **1–5** zeigen in Wasser und Acetonitril nur eine schwache und breite, in Dichlormethan jedoch deutliche Charge-Transfer(CT)-Absorption: $\lambda_{CT}(\epsilon)$ in CH₂Cl₂ von **2**: 485 nm (1200), **3**: 477 nm (1000), **4**: 457 nm (920) und **5**: 475 nm (1050). Vom [8.8]Cyclophan **1** konnte in Dichlormethan wegen zu geringer Löslichkeit kein UV/VIS-Spektrum aufgenommen werden. Die CT-Absorptionen werden vorwiegend dem CT-Effekt zwischen den Iodid-Ionen und der Bipyridinium-Komponente der Cyclophane zugeordnet, da auch das rote 1,1'-Didodecyl-4,4'-bipyridiniumdiiodid^[12] ein ähnliches VIS-Spektrum ($\lambda_{CT}(\epsilon)$ in CH₂Cl₂: 506 nm (1276)) zeigt. Die Fluoreszenzmessungen an den Cyclophanen **1–5** in Dichlormethan und Acetonitril zeigen eine über 95proz. Löschung der Phenothiazin-Fluoreszenz gegenüber den Referenzverbindungen **17** und **11**.

Durch Umsetzung des [20.20]Cyclophans **5** mit Bariumdiiodid in Aceton wurde der Bariumkomplex **24** als rotbraunes Pulver in 22% Ausbeute erhalten. Aufgrund früherer Erkenntnisse^[13] an Kationen-Komplexen von Donor-Acceptor-Oligooxacyclophanen könnte das Barium-Ion wie in Struktur **24** angegeben koordiniert sein. Daß auch die Estergruppe an der Ba²⁺ Koordination beteiligt ist, kann man aus deren IR-Frequenzerniedrigung um ca. 30 cm⁻¹ im Vergleich zum [20.20]Cyclophan **5** schließen.



In den ¹H-NMR-Spektren von **2** und **5** in CD₂Cl₂ erkennt man beträchtliche Unterschiede im Signalmuster der Bipyridinium-Wasserstoffatome (Abb. 1). Während in **2** eine deutliche Aufspaltung der Signale sowohl der äußeren als auch der inneren Bipyridinium-Wasserstoffatome in jeweils zwei getrennte Dubletts bei $\delta = 9.39/9.37$ und $9.29/9.27$ sowie $8.18/8.16$ und $8.07/8.05$ auftritt (wie durch die Nähe der unsymmetrischen Phenothiazin-Komponente zu erwarten war), sieht man beim weiteren Macrocyclus **5** fast nur noch die Signale der ungestörten Bipyridinium-Einheit. Der Ba₂-Komplex **24** zeigt jedoch wieder die Aufspaltungen wie in **2** (Abb. 1), was für eine Annäherung der Bipyridinium an die Phenothiazin-Komponente durch Komplexbildung spricht.

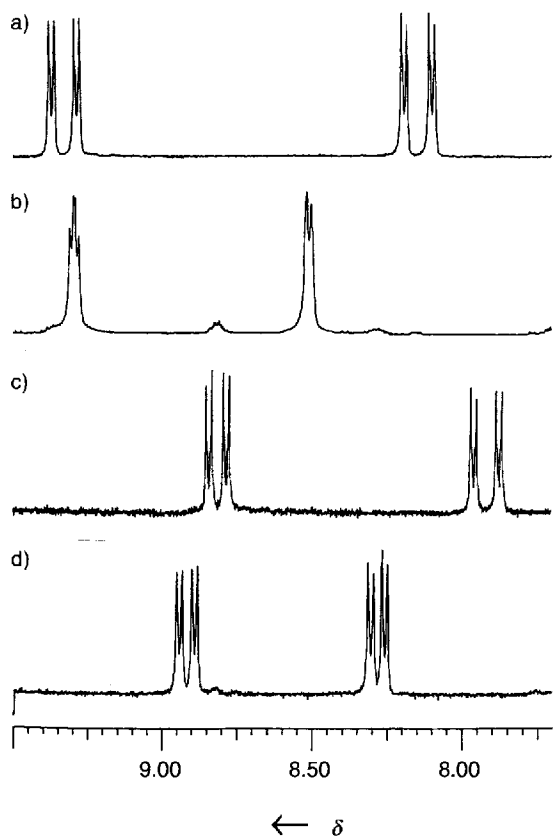


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrenausschnitte a) von **2** in CD_2Cl_2 , b) von **5** in CD_2Cl_2 , c) von **2** in CD_3CN und d) von **24** in CD_3CN .

Einen eindeutigen Beweis für eine Annäherung von Donor und Acceptor im Cyclophan **2** in Dichlormethan liefern Rotating-Frame-Nuclear-Overhauser-Effekt (ROE)-Experi-

mente (Abb. 2): Einstrahlen in das b- und c-Wasserstoffatom-Signal der Bipyridinium-Komponente führt neben der erwarteten Signalverstärkung der a- und c- bzw. b- und d-Wasserstoffatome auch zur Verstärkung aller Protonen-Signale der Phenothiazin-Komponente einschließlich der N-CH_3 -Gruppe, der benzylichen CH_2 -Gruppen sowie der CO_2CH_2 -Gruppen. Hiernach müssen Donor und Acceptor von Cyclophan **2** in Dichlormethan mindestens für eine Zeit von einigen hundert ms in einem Abstand zwischen 3.5 und 4 Å verweilen. Einstrahlen in die a/d-Wasserstoffatom-Signale zeigt gleichfalls einen transanularen Nuclear-Overhauser-Effekt (NOE). Die NOEs in Acetonitril sind analogen in Dichlormethan, in Dimethylsulfoxid sind sie schwächer. Auf eine noch weitergehende Annäherung von Donor und Acceptor in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen kann ebenfalls NMR-spektroskopisch geschlossen werden: Bei -90°C rücken die a/d- und b/c-Dubletts weiter auseinander (von $\Delta\delta = 0.1$ auf $\Delta\delta = 0.25$); außerdem werden, bedingt durch den transanularen Anisotropie-Effekt des aromatischen Nachbarrings, die Signale der Dubletts der inneren Bipyridinium-Wasserstoffatome bei $\delta = 8.17$ und 8.07 um $\Delta\delta = 0.34$ bzw. $\Delta\delta = 0.22$ hochfeldverschoben.

Beim [17.17]Cyclophan **4** zeigen sich in CD_2Cl_2 ebenfalls, wenn auch nur schwache, transanuläre NOEs zwischen den b/c-Wasserstoffatomen und den Signalen von H(1), H(9), H(3), H(4) und H(6) des Phenothiazins.

Werden in **2** die Iodid-Ionen gegen Hexafluorophosphat ausgetauscht, so erhält man violette, in Dichlormethan unlösliche Kristalle. In Acetonitril gelöst zeigt dieses Salz im VIS-Spektrum zwei schwache Absorptionen bei $\lambda = 484$ nm ($\epsilon = 95$) und 564 nm ($\epsilon = 105$), die dem CT-Effekt zwischen der Phenothiazin- und der Bipyridinium-Komponente zugeschrieben werden.

Eingegangen am 8. Mai,
veränderte Fassung am 21. August 1993 [Z 6071]

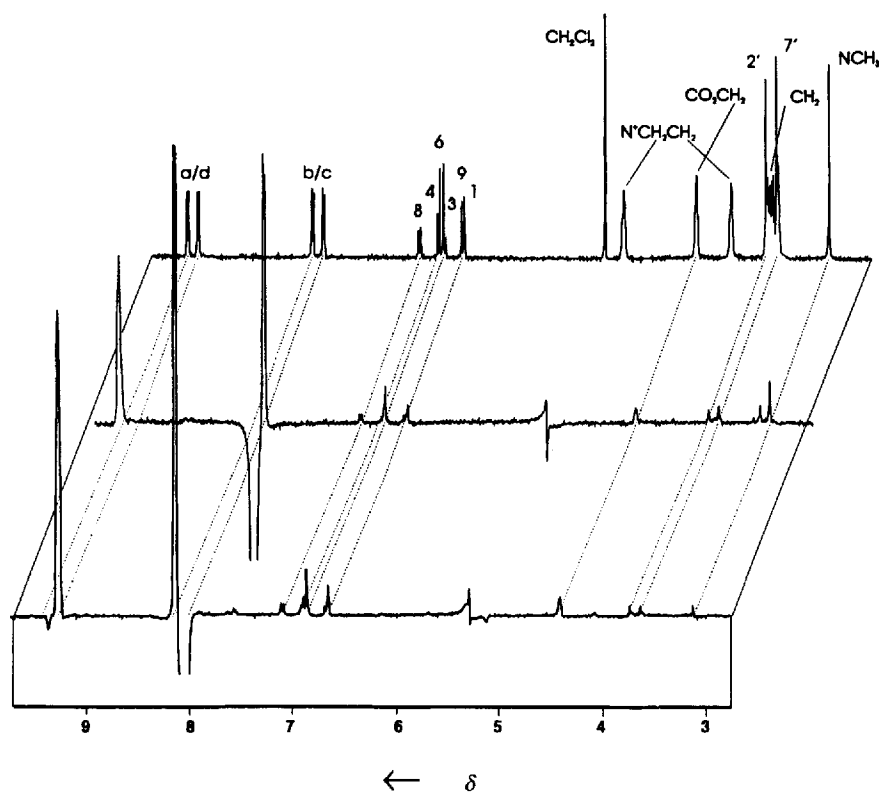


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum und ROE-Differenzspektren des [11.11]Cyclophans **2** in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan, eingestrahlt in b und c, 303 K, 360 MHz.

- [1] C. J. Fritchier, Jr., *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1328–1334.
 [2] H. Kobayashi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 30, 1010–1017.
 [3] P. C. Dwivedi, K. Gurudath Rao, S. N. Bhat, C. N. R. Rao, *Spectrochim. Acta* **1975**, 31a, 129–135; S. N. Bath, *Indian J. Chem.* **1976**, 14A, 791–792.
 [4] R. Anthonj, N. Karl, B. E. Robertson, J. Stezowski, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 1244–1255.
 [5] Y. Kawanishi, N. Kitamura, S. Tazuke, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2469–2475; *ibid.* 6034–6037.
 [6] H. Yonemura, H. Nakamura, T. Matsuo, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 155, 157–161.
 [7] H. Yonemura, H. Saito, S. Matsushima, H. Nakamura, T. Matsuo, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3143–3146.
 [8] H. Yonemura, H. Nakamura, T. Matsuo, *Chem. Phys.* **1992**, 162, 69–78.
 [9] G. Cauquil, A. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, 1061–1075.
 [10] G. Cauquil, A. Casadevall, *C. R. Acad. Sci.* **1954**, 238, 908–911.
 [11] A. K. Saha, P. Schultz, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4856–4859.
 [12] H. Kourai, H. Takechi, M. Kume, K. Takeichi, I. Shibasaki, *Bokin Bobai [Antibacterial and Antifungal Agents]* **1986**, 14, 55–63.
 [13] H. A. Staab, H. Bauer: Structures of Metal-Complexes of Oligo-oxa[3n.3]Paracyclophane Quinhydrone, unveröffentlicht; siehe auch: H. Bauer, J. Briare, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 330–331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 334–335; *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6175–6178.

Tetraedrisch koordiniertes Palladium in $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$, einer Verbindung mit „aufgefüllter“ Ta_2NiSe_5 -Struktur**

Von Wolfgang Tremel*

Chalkogenide der frühen Übergangsmetalle sind unter chemischen und physikalischen Aspekten äußerst attraktive Feststoffe. Aus chemischer Sicht sind hier in erster Linie Verbindungen vom Typ MQ_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) zu nennen, die eine Schichtstruktur haben und die im Zusammenhang mit Einlagerungsreaktionen oder photovoltaischen Zellen untersucht wurden^[1, 2]. Chevrel-Phasen wie AMo_6Q_8 ($\text{A} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ba}, \text{Au}, \text{Cu}, \text{Li}$ etc.; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und die darin auftretenden Metallcluster sind mittlerweile „lehrbuchreif“^[3]. Unter materialwissenschaftlichen Gesichtspunkten sind vermutlich die supraleitenden Eigenschaften vieler Chevrel-Phasen^[4] oder die Ladungsdichten in Verbindungen vom Typ MQ_2 oder MQ_3 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)^[5] besonders interessant.

Sulfide und Selenide sind außerordentlich gut untersucht; Telluride dagegen blieben lange Zeit unbeachtet, da man annahm, ihre Strukturen und Eigenschaften seien analog zu denen der leichteren Gruppenhomologen. Diese Annahme ist – wie jüngste Untersuchungsergebnisse zeigen – nicht gerechtfertigt. CsTe_4 ^[6], NbTe_{10}^{3-} ^[7], $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ ^[8], Ta_4SiTe_4 ^[9], M_3ATe_6 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{A} = \text{Si}, \text{Ge}$)^[10a–c], $\text{Ta}_{13}\text{Ga}_3\text{Te}_{24}$ ^[10d] oder TaNi_2Te_2 ^[11] sind nur einige besonders auffällige Beispiele, die das nichtkonforme Verhalten der Telluride belegen. Keine dieser Verbindungen hat auch nur ein formelmäßiges Pendant bei den Sulfiden und Seleniden, jede dieser Verbindungen zeigt ungewöhnliche chemische Eigenschaften und Strukturmerkmale. So findet man in den Strukturen von CsTe_4 ^[6] und NbTe_{10}^{3-} ^[7] Te-Te-Abstände, die gebrochenen Te-Te-Bindungsordnungen entsprechen; Aluminium tritt in $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ ^[8] in der Oxidationsstufe II auf. Die Siliciumatome in

der Struktur von Ta_4SiTe_4 ^[9] sind quadratisch-antiprismatisch von acht Metallatomen umgeben; in den Strukturen von M_3ATe_6 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{A} = \text{Si}, \text{Ge}$)^[10a–c] und $\text{Ta}_{13}\text{Ga}_3\text{Te}_{24}$ ^[10d] ist das Hauptgruppenelement quadratisch-planar von vier Telluratomen koordiniert. Eine naheliegende Frage ist daher: Lassen sich auch außergewöhnliche Koordinationsgeometrien von Übergangsmetallen in Chalkogeniden – insbesondere in Telluriden – von Niob oder Tantal stabilisieren? Unsere Untersuchungen führten zur Synthese der Titelverbindung $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$, in deren Struktur Palladium nicht quadratisch-planar, sondern *tetraedrisch* vom Chalkogen koordiniert wird.

$\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ wird durch chemischen Transport aus den Elementen erhalten^[12, 13]. Die Verbindung hat eine Schichtstruktur. Abbildung 1 oben zeigt die Projektion einer Schicht entlang [100], Abbildung 1 unten zeigt die Struktur in einer Projektion längs [010]. Die Wechselwirkungen zwischen den Schichten beruhen auf van-der-Waals-Kräften; der kürzeste Te-Te-Abstand zwischen benachbarten Schichten beträgt 3.787(2) Å.

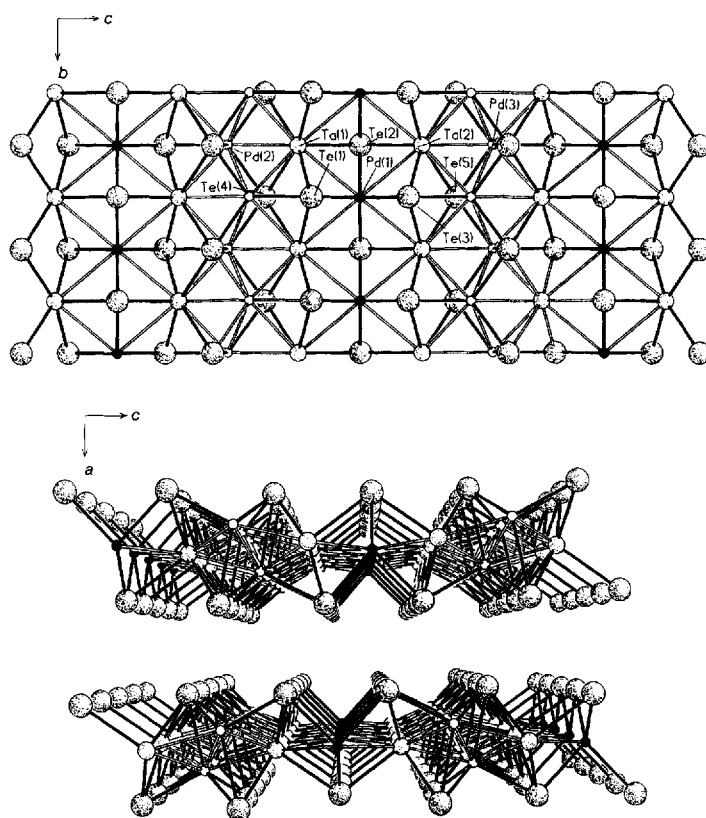


Abb. 1. Oben: Struktur von $\text{Ta}_2\text{Pd}_3\text{Te}_5$ (Kugel-Stab-Darstellung): Parallelprojektion einer Schicht längs [100]. Unten: Parallelprojektion der Struktur längs [010] (große stark punktierte Kreise: Te, mittlere schwach punktierte Kreise: Ta, kleine schwarze Kreise: Pd(1), kleine offene Kreise: Pd(2) und Pd(3)). Ausgewählte Atomabstände [Å]: Ta-Te 2.820(2)–2.854(2), Pd(1)-Te 2.623(2)–2.665(2), Pd(2)-Te 2.653(2), 2.716(2) ($2 \times$), 3.059(2), Pd(3)-Te 2.639(2), 2.716(2) ($2 \times$), 3.059(2), Ta-Pd(1) 2.990(2) ($2 \times$) und 2.990(2) ($2 \times$), Ta-Pd(2) 2.845(2) und 2.888(2) ($2 \times$), Ta-Pd(3) 2.853(2) ($2 \times$) und 2.813(2), Pd(2)-Pd(3) 2.701(2) ($2 \times$).

Jede Schicht besteht aus drei Atomlagen: Telluratome bilden die Ober- und Unterseiten (keine dichteste Packung), die mittlere Lage enthält Tantal- und Palladiumatome. Alle Pd-Atome sind verzerrt tetraedrisch von Te-Atomen umgeben, die Ta-Atome mit fünf Te-Nachbarn im Abstand zwischen 2.7 und 2.8 Å sind in erster Näherung quadratisch-pyramidal von Te-Atomen koordiniert. Darüber hinaus tritt ein

* Prof. Dr. W. Tremel

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
 J.-J.-Becher-Weg 24, D-55128 Mainz
 Telefax: Int. + 6131/39-5380

** Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 05 SUMGAB und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Den Firmen Heraeus Quarzschmelze (Dr. Höfer) und H. C. Starck (Dr. Peters) sei für Sachspenden gedankt.