

1a, 139376-06-0; 1b, 139376-67-1; 1c, 139376-68-2; $1c^{2+} \cdot 2\text{ClO}_4^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 139407-25-3; $1c^{+}$, 139376-09-3; $1c \cdot (\text{DDQ})_2$, 139376-16-6; $1c \cdot (\text{I}_2)_4$, 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 Schnerring, 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, $F_p = 196\text{--}198^\circ\text{C}$; $MS(25\text{ eV})$: m/z 356 (M^+ , 100), 290 (39); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40\text{--}7.20$ (m, 4H; H5), 7.00–6.80 (m, 8H; H3,4); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3070, 1422, 1348, 1233, 1125, 1049, 850, 778, 700; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 294 (15200), 354 (15000), 370 (15300). – **1b**: blaßgelbe Nadeln, $F_p = 122.5\text{--}123^\circ\text{C}$; $MS(25\text{ eV})$: m/z 412 (M^+ , 100), 364 (18); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.65$ (d, $J = 3.4$ Hz, 4H; H3), 6.57 (dq, $J = 3.4, 1.0$ Hz, 4H; H4), 2.43 (d, $J = 1.0$ Hz, 12H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.17$ (C2), 141.81 (C5), 129.67 (C3), 126.74 ($\text{C}_{\text{Ethylene}}$), 124.79 (C4), 15.47 (CH_3); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2900, 1456, 1439, 1237, 1223, 810, 791, 774; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 296 (16100), 368 (16200), 382 (17400). – **1c**: gelbe Nadeln, $F_p = 98.5\text{--}99.5^\circ\text{C}$; $MS(70\text{ eV})$: m/z 540 (M^+ , 100), 525 (29), 494 (25); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.87$ (d, $J = 3.8$ Hz, 4H; H4), 6.73 (d, $J = 3.8$ Hz, 4H; H3), 2.47 (s, 12H; CH_3); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1424, 1314, 964, 804, 772; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 288 (13200), 326 (15500), 404 (18200). – **1c²⁺ · 2ClO₄⁻ · CH₂Cl₂**: tiefviolette Prismen, $F_p = 171\text{--}175^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 7.94$ (d, $J = 4.6$ Hz, 4H; H3), 6.36 (d, $J = 4.6$ Hz, 4H; H4), 2.97 (s, 12H; CH_3); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1498, 1422, 1360, 1312, 1184, 1168, 1140, 1106, 1082 (ClO_4^-), 1020; UV/VIS ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): λ_{max} [nm] (ϵ) = 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 Standardkalomelelektrode wurden cyclovoltammetrisch unter identischen Bedingungen (0.1 mol dm⁻³ Et_4NClO_4 in MeCN, Pt-Draht-Elektrode, Scangeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, E° (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^ox als E_{pa} (anodisches Peakpotential) – 0.03 V berechnet.
- [9] **1c**: $C_{22}\text{H}_{20}\text{S}_8$, $M = 540.86$, triklin. Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.581(2)$, $b = 10.887(1)$, $c = 6.031(1)$ Å, $\alpha = 93.39(1)$, $\beta = 93.78(2)$, $\gamma = 81.14(1)$ °, $V = 619.5(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.450$ g cm⁻³. 3039 gemessene Reflexe (MoK_α , $\lambda = 0.71049$ Å, $\mu = 7.018$ cm⁻¹, $2\theta < 58^\circ$), von denen 2867 mit $F > 0$ zur Strukturverfeinerung herangezogen wurden. – **1c²⁺ · 2ClO₄⁻ · CH₂Cl₂**: $C_{22}\text{H}_{22}\text{S}_8\text{O}_8\text{Cl}_4$, $M = 824.69$, tetragonal, Raumgruppe $P4/n$, $a = 10.819(2)$, $c = 14.202(2)$ Å, $V = 1662.5(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.647$ g cm⁻³. 1916 gemessene Reflexe (MoK_α , $\lambda = 0.71049$ Å, $\mu = 8.835$ cm⁻¹, $2\theta < 55^\circ$), davon 936 mit $F > 3\sigma(F)$ zur Strukturverfeinerung herangezogen. – **1b**: $C_{22}\text{H}_{20}\text{S}_4$, $M = 412.64$, monoklin. Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.578(4)$, $b = 8.496(1)$, $c = 13.178(3)$ Å, $\beta = 101.73(3)$ °, $V = 1050.0(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.305$ g cm⁻³. 1811 gemessene Reflexe (CuK_α , $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 41.09$ cm⁻¹, $2\theta < 126^\circ$), 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 (χ -Scan-Methode). Eine Blockdiagonal-Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab $R = 0.0460$ für **1c**, 0.1211 für **1c²⁺ · 2ClO₄⁻ · CH₂Cl₂** und 0.0387 für **1b**. Wegen der starken Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle und eines Gegenions sind der R -Wert und die esd's von **1c²⁺ · 2ClO₄⁻ · CH₂Cl₂** 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. Goessmann, *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 $\text{C}_2\text{X}_4^{2+}$ (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] $1c^{2+} : d^{\text{H}}[\text{G}] = 2.25$ (4H; H3), 0.16 (4H; H4), 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 Dichloridcyanbenzochinon (DDQ) und Iod: **1c** · (DDQ)₂ · CH_2Cl_2 : Violette Prismen, $F_p = 134\text{--}137^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2205, 1570, 1496, 1364, 1306, 1188, 1172, 1022; Pulverleitfähigkeit: σ [S cm⁻¹] = 5.0×10^{-9} . – **1c** · (I₂)₄: Violette Nadeln, $F_p = 87\text{--}95^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1492, 1426, 1453, 1308, 1184, 1166, 1138, 1100, 1020; Pulverleitfähigkeit: σ [S cm⁻¹] = 5.3×10^{-8} .

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^[1]. 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^[2] neutraler Gastmoleküle mit neutralen Wirtmolekülen genutzt wurden, sind die Wasserstoffbrückenbindung, Wechselwirkungen durch π - π -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^[3]. Gastmoleküle wie Phenole^[4], Harnstoff-Derivate^[5], Barbiturate^[6] und Nucleotide^[7] bilden starke Komplexe mit komplizierten synthetischen kationischen Rezeptormolekülen.

[*] 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)

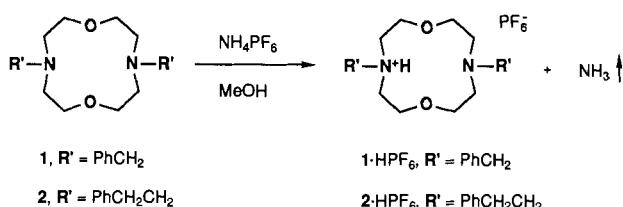
Dr. R. Singleton
Scimat Limited
Techno Trading Estate, Bramble Road
Swindon SN2 6EZ (Großbritannien)

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

tischen Wirtmolekülen, wobei die Bindung auf einer Kombination von Wasserstoffbrücken und/oder π - π -Stapelungen beruht.

Monoalkohole mit kleiner Molmasse sind mit synthetischen Wirtmolekülen besonders schwierig zu binden, da sie a) nur eine einzige Hydroxygruppe enthalten und b) in sehr vielen Lösungsmitteln löslich sind. Obwohl eine ganze Reihe von Veröffentlichungen^[8] über selektive Clathrat-Bildung und über Einschlußverbindungen mit kurzkettigen Alkoholen im kristallinen Zustand existiert, ist bisher noch keine starke Komplexierung dieser ziemlich einfachen Substrate in Lösung erzielt worden^[9]. Vor kurzem haben wir über die Entdeckung der Bindung von MeOH durch einfach protonierte, disubstituierte 1,7-Diaza[12]krone-4-Rezeptoren berichtet^[10]. Wir beschreiben nun a) die Synthese einiger disubstituierter 1,7-Diaza-4,10-dioxacyclododecane, b) die quantitative Bewertung ihrer einfach protonierten Derivate als Wirtmoleküle für kurzkettige Alkohole in Lösung und c) die Kristallstrukturen^[11] der freien und der komplexierten Wirtmoleküle.

Die Verbindungen **1** und **2** wurden durch Umsetzung von 1,7-Diaza-4,10-dioxacyclododecan^[12] mit Benzylbromid bzw. 2-Phenylethylbromid erhalten und mit einem Moläquivalent NH_4PF_6 in Methanol protoniert. Bei der Bildung von **1**·HPF₆ und **2**·HPF₆ wird Ammoniak frei. Die Azakronenether-Salze lösen sich sehr gut in CD₂Cl₂, eine Eigenschaft, die wir uns für ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zunutze machen, mit denen die Komplexierung von MeOH, EtOH, nPrOH und nBuOH und – in einigen Fällen auch von den vollständig deuterierten Analoga – quantitativ bewertet werden konnte.



Interessanterweise reagieren die OCH₂-Protonen der Wirtmoleküle **1**·HPF₆ und **2**·HPF₆ am empfindlichsten auf die Bindung von Alkoholen^[13]. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der OCH₂-Protonen in **1**·HPF₆ und **2**·HPF₆ von der Alkoholzugabe war Grundlage einer Titrationsmethode, die zum Nachweis der 1:1-Stöchiometrie der Komplexe diente und Daten für eine quantitative Bewertung der Komplexierungsstärke lieferte (Tabelle 1). Die 1:1-Stöchiometrie des Komplexes aus **1**·HPF₆ und

Tabelle 1. Assoziationskonstanten K_a und die daraus abgeleiteten Gibbs-Energien ΔG^0 für die Bindung einer Reihe von kurzkettigen Alkoholen [a] in CD₂Cl₂ bei 20 °C an den neutralen Rezeptor **2** und die kationischen Rezeptoren **1**·HPF₆ und **2**·HPF₆.

Rezeptor	Alkohol	K_a [M ⁻¹]	ΔG^0 [kJ mol ⁻¹]
2	[D ₄]Methanol	1.1	-0.25
1 ·HPF ₆	[D ₄]Methanol	4.8	-3.81
1 ·HPF ₆	Ethanol	1.6	-1.20
1 ·HPF ₆	n-Propanol	2.2	-1.90
2 ·HPF ₆	[D ₄]Methanol	47	-9.37
2 ·HPF ₆	[D ₆]Ethanol	8.6	-5.23
2 ·HPF ₆	n-Propanol	2.9	-2.60
2 ·HPF ₆	n-Butanol	3.2	-2.84

[a] Bei einigen Titrationsversuchen wurden deuterierte Alkohole verwendet, um eine Überlagerung der NMR-Signale von Rezeptor und Alkohol zu verhindern.

[D₄]MeOH konnte über die Methode der kontinuierlichen Variation^[14] bestätigt werden (Abb. 1). Die Assoziationskonstanten K_a wurden nach der Higuchi-Methode^[14, 15] durch Linearisierung der Bindungsisotherme, die man aus den ¹H-NMR-Titrationen erhält, ermittelt. Die Bedeutung der Monoprotonierung des Rezeptors wird klar, wenn man die K_a -Werte für **2** und **2**·HPF₆ in Tabelle 1 vergleicht. Der K_a -Wert des protonierten Rezeptors beträgt etwa das 40fache des K_a -Werts des unprotonierten Rezeptors. Die Stärke der Alkoholbindung ist auch von den Substituenten an den Stickstoffatomen der Rezeptoren (PhCH₂ (**1**) und PhCH₂CH₂ (**2**)) abhängig. Sind die Phenylgruppen von den Zentren der Wasserstoffbrückenbindungen weiter entfernt, so werden MeOH, EtOH und nPrOH stärker gebunden.

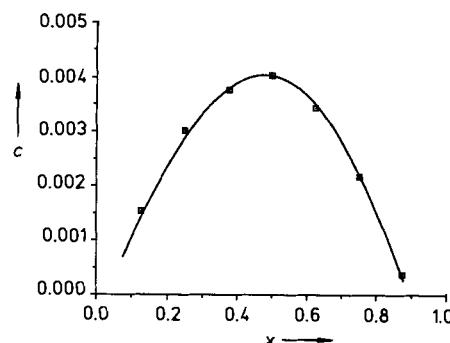


Abb. 1. Konzentration c von **1**·HPF₆ · CD₃OD gegen den auf CD₃OD bezogenen molaren Anteil x von **1**·HPF₆ in CD₂Cl₂ bei 20 °C (Job-Plot).

Die disubstituierten 1,7-Diaza[12]krone-4-Derivate sind sehr gute Rezeptoren für RNH_3^+ - und R_2NH_2^+ -Ionen^[16], da sie zu diesen kationischen Substraten zwei N···H–N-Brücken bilden können. Sind dieselben Rezeptoren einfach protoniert, so sind sie in der Lage, zu neutralen Alkohol-Substraten gleichzeitig eine N···H–O- und eine N⁺–H···O-Brücke zu bilden, da das freie Elektronenpaar am neutralen Stickstoffatom ein guter Acceptor und das protonierte Stickstoffatom ein guter Donor für eine Wasserstoffbrücke ist. Dieses Zwei-Punkte-Bindungsmodell (Abb. 2) konnte durch eine systematische Folge von Strukturuntersuchungen an – sowohl freien als auch komplexierten – neutralen und geladenen disubstituierten 1,7-Diaza[12]krone-4-Derivaten im kristallinen Zustand bewiesen werden.

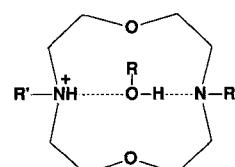


Abb. 2. Darstellung der Wasserstoffbrücken zwischen einem Alkohol (ROH) und einem einfach protonierten, disubstituierten 1,7-Diaza[12]krone-4-Derivat nach dem Zwei-Punkte-Bindungsmodell.

In den Abbildungen 3, 4 und 5 sind die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen^[17–19] ermittelten Strukturen der Verbindungen **1**, **2**·HPF₆ bzw. **1**·HPF₆ · MeOH wiedergegeben. **1** ist im festen Zustand C_1 -symmetrisch (Abb. 3), der 12gliedrige Ring nimmt eine [66]-Konformation^[20, 21] an, und die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome befinden sich auf entgegengesetzten Seiten des Makrocyclus. Wie Abbildung 4 zeigt, nimmt das Kation in **2**·HPF₆ eine asymmetrische, gefaltete Form an, so daß das protonierte und das nichtprotonierte Stickstoffatom so zueinander angeordnet sind, daß sich eine nahezu lineare Wasserstoffbrücke bilden

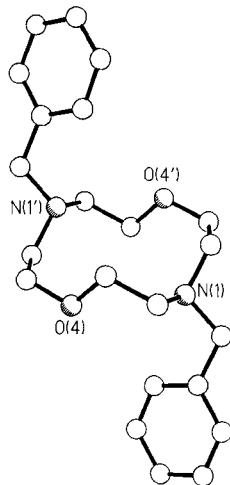
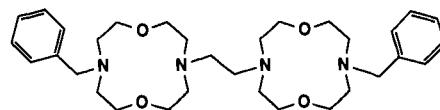


Abb. 3. Struktur von 1 im Kristall. Die transanularen N-N- und O-O-Abstände betragen 4.37 bzw. 4.35 Å.



3

steht^[22]. Der N⁺-O- und der O-N-Abstand betragen aufgrund der Symmetrie beide 2.81 Å.

Das Zwei-Punkte-Bindungsmodell für die Bindung von Alkoholen an einfach protonierte, disubstituierte 1,7-Diaza[12]krone-4-Derivate konnte eindeutig experimentell belegt werden. Es sind nun die Voraussetzungen dafür geschaffen, diese Komplexbildung zwischen kationischem Wirt- und neutralem Gastmolekül für die Entwicklung von Rezeptoren zu nutzen, die innerhalb der homologen Reihe einfacher Alkohole (CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₇OH usw.) und innerhalb der homologen Reihen konstitutionsisomerer Alkohole von C₃H₇OH an aufwärts eine selektive Komplexbildung ermöglichen^[23].

Experimentelles

1: Eine Suspension von 1,7-Diaza-4,10-dioxacyclododecan [12] (200 mg, 1.1 mmol) und Na₂CO₃ (0.61 g, 5.7 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (8 mL) wurde unter Rückfluß tropfenweise mit Benzylbromid (395 mg, 2.3 mmol) versetzt. Nach 10 h wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit CHCl₃ extrahiert. Nach chromatographischer Trennung [SiO₂, 35% NH₃/MeOH/Et₂O/CHCl₃ (0.2/10/30/80)] wurde Verbindung 1 erhalten [386 mg, 95%, Fp = 89–90 °C; m/z (EIMS) 354 (M⁺); ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2.77 (t, 8H, ³J = 4.5 Hz), 3.61 (t, 8H, ³J = 4.5 Hz), 3.70 (s, 4H), 7.20–7.45 (m, 10H)]. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus n-Hexan erhalten.

1 · HPF₆: Eine Lösung von 1 (1.0 g, 2.8 mmol) und NH₄PF₆ (0.46 g, 2.8 mmol) in MeOH (20 mL) wurde 8 h unter Rückfluß gerührt. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches fielen farblose Kristalle aus, die abfiltriert und 36 h im Vakuum getrocknet wurden. Die Kristalle wurden als 1 · HPF₆ charakterisiert [1.1 g, 78%, Fp = 170 °C; ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 3.10 (t, 8H, ³J = 4.8 Hz), 3.62 (t, 8H, ³J = 4.8 Hz), 4.10 (s, 4H), 5.40 (br.s, 1H), 7.36–7.47 (m, 10H)]. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von 1 · HPF₆ · MeOH wurden erhalten, indem eine mit 1 · HPF₆ gesättigte methanolische Lösung langsam von 60 auf 20 °C abgekühlt wurde.

2: Eine Suspension von 1,7-Diaza-4,10-dioxacyclododecan [12] (300 mg, 1.7 mmol) und Na₂CO₃ (1.2 g, 11.3 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (40 mL) wurde unter Rückfluß erhitzt und unter Röhren tropfenweise mit 2-Phenylethylbromid (624 mg, 3.5 mmol) in Acetonitril (5 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach 24 h abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt und der ölige Rückstand mit siedendem Hexan extrahiert. Die Hexanlösung wurde anschließend im Vakuum eingeengt und im Eisbad gekühlt. Dabei fielen lange farblose Nadeln aus, die als Verbindung 2 identifiziert wurden [244 mg, 37%, Fp = 58–60 °C; m/z (EIMS) 382 (M⁺); ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 2.70–2.80 (m, 16H), 3.61 (t, 8H, ³J = 4.5 Hz), 7.15–7.31 (m, 10H)].

2 · HPF₆: Ein Gemisch aus 2 (50 mg, 0.13 mmol) und NH₄PF₆ (21.3 mg, 0.13 mmol) in MeOH (2.4 mL) wurde 10 h unter Rückfluß gerührt. Einengen im Vakuum ergab ein Öl, das bei der Zugabe von Et₂O kristallisierte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden die Kristalle im Vakuum getrocknet und als 2 · HPF₆ charakterisiert [69 mg, 100%, Fp = 155–160 °C; ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 2.89 (t, 4H, ³J = 4.3 Hz), 3.10–3.18 (m, 12H), 3.74 (t, 8H, ³J = 4.8 Hz), 5.38 (br.s, 1H), 7.17–7.34 (m, 10H)]. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Einengen einer Lösung von 2 · HPF₆ in CH₂Cl₂ erhalten.

kann (N⁺-H · · · N-Abstand = 3.01 Å). Der Komplex 1 · HPF₆ · MeOH hat im Kristall C₂-Symmetrie, wobei die Spiegelebene durch die beiden Sauerstoffatome des mono-protonierten, disubstituierten 1,7-Diaza[12]krone-4-Derivats führt (Abb. 5). Das MeOH-Molekül liegt ebenfalls in der Spiegelebene. Der 12gliedrige Ring nimmt eine [48]-Konformation an^[20], bei der beide Stickstoffatome auf derselben Seite des Makrocyclus angeordnet sind. Die Lage des Am-

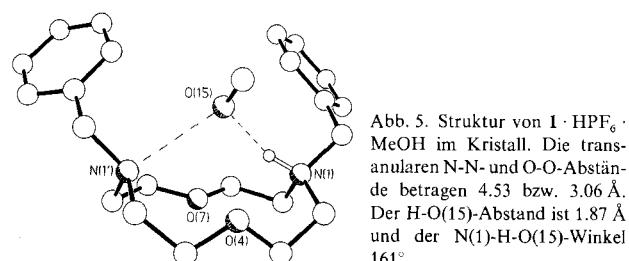


Abb. 5. Struktur von 1 · HPF₆ · MeOH im Kristall. Die transanularen N-N- und O-O-Abstände betragen 4.53 bzw. 3.06 Å. Der H-O(15)-Abstand ist 1.87 Å und der N(1)-H-O(15)-Winkel ist 161°.

moniumprotons konnte aus der Differenzelektronendichte-Verteilung bestimmt werden, obwohl das Proton aufgrund der kristallographischen Symmetrie natürlich im Kristallgitter abwechselnd an eines der Stickstoffatome von 1 gebunden sein muß. Die Lage des OH-Protons konnte nicht bestimmt werden. Aus der Geometrie, die für den Methanolkomplex des zweifach protonierten Analogons 3 · 2 · HPF₆ ermittelt wurde^[10], läßt sich jedoch folgern, daß die Bindung zwischen MeOH und 1 · HPF₆ durch Kombination einer N⁺-H · · · O- und einer O-H · · · N-Wasserstoffbrücke ent-

Eingegangen am 21. November 1991 [Z 5032]

[1] Y. Inoue, G. W. Gokel, *Cation Binding by Macrocycles*, Dekker, New York, 1990.

[2] J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 261–272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 245–255; K. S. Jeong, T. Tjivikua, A. Muehldorf, G. Deslongchamps, M. Famulok, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 201–209.

[3] F. Diederich in *Cyclophanes* (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Großbritannien, 1991.

[4] B. J. Whitlock, H. W. Whitlock, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3910–3915; K. M. Neder, H. W. Whitlock, Jr., *ibid.* **1990**, *112*, 9412–9414.

- [5] T. R. Kelly, M. P. Maguire, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6549–6550; T. Bell, J. Liu, *ibid.* **1988**, *110*, 3673–3674; V. Hedge, P. Madhukar, J. D. Madura, R. P. Thummel, *ibid.* **1990**, *112*, 4549–4550; M. Crego, J. J. Rappo, M. J. Sanz, V. Alcázar, M. C. Caballero, J. R. Morán, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4185–4188.

[6] S.-K. Chang, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1318–1319.

[7] S. C. Zimmerman, W. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8054–8055; S. C. Zimmerman, W. Wu, Z. Zeng, *ibid.* **1991**, *113*, 196–201; J. C. Adrian, Jr., C. S. Wilcox, *ibid.* **1989**, *111*, 8055–8057; T. Tjivikua, G. Deslongchamps, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1990**, *112*, 8408–8414; T. H. Park, J. Schroeder, J. Rebek, Jr., *Tetrahedron* **1991**, *47*, 2507–2518.

[8] E. Weber, H.-P. Josel, H. Puff, S. Franken, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3125–3132; W. Moneta, P. Beret, J.-L. Pierre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 899–901; D. Worsch, F. Vögtle, *J. Incl. Phenom.* **1986**, *4*, 163–167; K. Kobiro, M. Takahashi, N. Nishikawa, K. Kakiuchi, Y. Tobe, Y. Odaira, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3825–3826; B. Dung, F. Vögtle, *J. Incl. Phenom.* **1988**, *6*, 429–442; F. Toda, K. Okada, T. C. W. Mak, *Chem. Lett.* **1988**, 1829–1832; J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandoski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 381–383; S. A. Bourne, L. R. Nassimbeni, K. Skobridis, E. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 282–283; M. Czugler, E. Weber, *J. Incl. Phenom.* **1991**, *10*, 355–366.

[9] Eine schwache Komplexbildung in Lösung dagegen wurde mit Cyclophanen und Cyclodextrinen beobachtet: Y. Kikuchi, Y. Kato, Y. Tanaka, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1349–1354 bzw. Y. Matsui, K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2808–2814; A. B. Ari, J. Szejtli, L. Barcza, *J. Incl. Phenom.* **1983**, *1*, 151–157.

[10] B. L. Allwood, L. Méndez, J. F. Stoddart, D. J. Williams, M. K. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.

[11] Nicolet R3m-Diffraktometer, ω -Scans, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -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, CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[12] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Blanzat, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1629–1645.

[13] Bei der Bindung von Alkoholen durch **1** · HPF_6 und **2** · HPF_6 war in allen Fällen die Änderung der chemischen Verschiebung beim OCH_2 -Signal stärker als beim NCH_2 -Signal. Nach dem angenommenen Zwei-Punkte-Bindungsmodell (siehe Abb. 2) ist das Sauerstoffatom des Alkohols den OCH_2 -Gruppen so nah, daß seine freien Elektronenpaare die OCH_2 -Protonen abschirmen. Auch experimentell wird für diese Protonen eine Verschiebung zu höherem Feld ($\Delta\delta = 0.06$ –0.12) beobachtet, wenn **1** · HPF_6 und **2** · HPF_6 Alkohole binden.

[14] K. A. Connors, *Binding Constants. The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, 1987.

[15] M. Nakano, N. I. Nakano, T. Higuchi, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3954–3959.

[16] J. C. Metcalfe, J. F. Stoddart, G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8317–8319; J. C. Metcalfe, J. F. Stoddart, G. Jones, W. E. Hull, A. Atkinson, I. S. Kerr, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 540–543.

[17] Kristallographische Daten für **1**: monoklin, $a = 9.735(1)$, $b = 7.339(1)$, $c = 14.591(2)$ Å, $\beta = 106.92(2)$ °, $V = 997$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$ (das Molekül ist um ein Symmetriezentrum angeordnet); $\rho = 1.18$ g cm^{−3}, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 6$ cm^{−1}, 1148 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma|F_0|$, $2\theta \leq 116$ °, verfeinert zu $R = 0.038$, $R_w = 0.040$.

[18] Kristallographische Daten für **2** · HPF_6 : monoklin, $a = 11.218(11)$, $b = 19.882(14)$, $c = 11.480(6)$ Å, $\beta = 94.98(6)$ °, $V = 2551$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho = 1.38$ g cm^{−3}, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 16$ cm^{−1}, 2670 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma|F_0|$, $2\theta \leq 116$ °, verfeinert zu $R = 0.094$, $R_w = 0.102$.

[19] Kristallographische Daten für **1** · HPF_6 · MeOH: monoklin, $a = 14.263(8)$, $b = 13.088(7)$, $c = 14.916(7)$ Å, $\beta = 97.23(4)$ °, $V = 2762$ Å³, Raumgruppe $I2/m$ (raumzentrierte Zelle gewählt, da für die C-Flächenzentrierte Zelle $\beta \approx 133$ ° resultierte), $Z = 4$ (das Molekül hat kristallographische C₂-Symmetrie), $\rho = 1.28$ g cm^{−3}, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 15$ cm^{−1}, 1629 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma|F_0|$, $2\theta \leq 116$ °, verfeinert zu $R = 0.098$, $R_w = 0.112$.

[20] J. Dale, *Top. Stereochem.* **1976**, *9*, 199–270.

[21] P. Groth, *Acta Chem. Scand. A* **1978**, *32*, 279–280.

[22] Der Abstand zwischen O(15) und dem Ether-Sauerstoffatom O(7) ist 3.01 Å. Da dieser Abstand etwa dem transanularen O-O-Abstand in **1** · HPF_6 · MeOH und in dem zweifach protonierten Analogon **3** · 2 · HPF_6 entspricht, ist es unwahrscheinlich, daß zwischen diesen Atomen eine Wasserstoffbrücke besteht. Der O(15)–O(4)-Abstand ist etwas kleiner (2.89 Å) und könnte eine denkbare alternative MeO–H···O-Wasserstoffbrücke bedeuten.

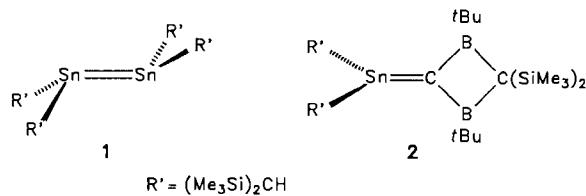
[23] Als diese Arbeit bereits zur Veröffentlichung eingereicht war, erschienen zwei Mitteilungen darüber, daß borhaltige Kronenether Alkohole wie MeOH, EtOH, iPrOH und PhCH_2OH in Gegenwart von Aminen wie PhCH_2NH_2 , oder PhCHMeNH_2 mit guter Selektivität binden: M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1515–1517, 1517–1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1472–1474, 1474–1476.

Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität eines Stannaketenimins**

Hansjörg Grützmacher, Stefanie Freitag,
Regine Herbst-Irmer* und George M. Sheldrick*

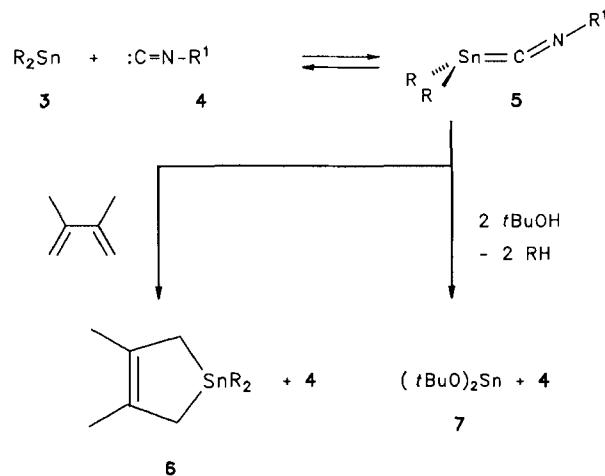
*Professor Hans-Friedrich Grützmacher
zum 60. Geburtstag gewidmet*

Studien zur Existenz oder Nichtexistenz von Mehrfachbindungssystemen mit Elementen höherer Perioden bereiten Experimentatoren und Theoretikern schon lange Vergnügen^[1]. Unter diesem Aspekt sind Verbindungen mit Zinn-Element-Mehrfachbindungen interessant, von denen bisher das Distanzen $1^{[2]}$ von Lappert et al. und das Stannaethen $2^{[3]}$ von Berndt et al. durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Über experimentelle Hinweise auf die Existenz von Stannaethenen und Stannaniminen wurde von mehreren Arbeitsgruppen berichtet^[4]. Quantenchemische Berechnungen der Zinn-Kohlenstoff- und Zinn-Zinn-„Doppelbindung“ liegen vor^[5].



Wir berichten hier über die Synthese und Molekülstruktur des Addukts **5** aus dem Diarylstannandiyl **3**^[6] und Mesitylisocyanid **4**, das formal als Stannaketenimin aufgefaßt und mit den kürzlich von Weidenbruch et al. als Zwischenprodukte postulierten Silaketenimininen $t\text{Bu}_3\text{Si}=\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R}=\text{Ph}$, Mesityl, 2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$)^[7] verglichen werden kann.

Eine auf -78°C gekühlte Lösung äquimolarer Mengen **3** und **4** liefert blaßgelbe Kristalle von **5**^[8]. Für die Röntgenstrukturanalyse^[9] geeignete Kristalle wurden durch Subli-



[*] Dr. H. Grützmacher
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Dr. R. Herbst-Irmer, S. Freitag, Prof. Dr. G. M. Sheldrick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnissstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert.