

- Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315; D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *ibid.* **1994**, 1825–1826; L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *ibid.* **1994**, 1325–1326; M. Fujita, Y. J. Kwon, M. Miyazawa, K. Ogura, *ibid.* **1994**, 1977–1978; P. J. Stang, K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1667–1668; D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 605–607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 574–575.
- [4] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396–1399; C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534; P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 181–184; D. B. Amabilino, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, S. Menzer, D. J. Williams, *ibid.* **1994**, 2475–2478; C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 101–109.
- [5] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126; C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397–407; M. J. Zaworotko, *ibid.* **1994**, 283–288.
- [6] J.-M. Lehn, *Science* **1993**, *260*, 1762–1763; F. N. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199–207; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1159–1167; V. A. Russel, M. C. Etter, M. D. Ward, *ibid.* **1994**, *6*, 1206–1217; N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37–56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 21–38.
- [7] J. Y. Sze, H. W. Gibson, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33*(2), 331–332; R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1362–1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1301–1303.
- [8] R. Machinek, W. Lüttke, *Synthesis* **1975**, 255–256.
- [9] Kristallstrukturanalyse von  $3 \cdot 2 \text{PF}_6$ : triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.459(7)$ ,  $b = 11.811(8)$ ,  $c = 14.522(12)$  Å,  $\alpha = 92.56(2)$ ,  $\beta = 110.81(2)$ ,  $\gamma = 90.67(2)^\circ$ ,  $V = 1675$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.54 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 21.4 \text{ cm}^{-1}$ , 4216 unabhängige Reflexe, 2411 davon beobachtet mit  $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$ ,  $2\theta \leq 110^\circ$ , Verfeinerung zu  $R = 0.138$ ,  $R_w = 0.157$ .
- [10] Siemens-P4/PC-Diffraktometer für  $3 \cdot 2 \text{PF}_6$  und  $4 \cdot 4 \text{PF}_6$  und Siemens-P4/RA-Diffraktometer für  $4/\text{Fc} \cdot 4 \text{PF}_6$ ,  $\omega$ -Scan-Technik,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator; Strukturlösung mit Direkten Methoden und anisotrope Verfeinerung. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Kristallstrukturanalyse von  $4 \cdot 4 \text{PF}_6 \cdot 2.3 \text{ MeCN}$ : monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 22.990(7)$ ,  $b = 20.372(6)$ ,  $c = 17.476(5)$  Å,  $\beta = 124.00(2)^\circ$ ,  $V = 6785$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 19.9 \text{ cm}^{-1}$ , 4268 unabhängige Reflexe, 2512 davon beobachtet mit  $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$ ,  $2\theta \leq 110^\circ$ , Verfeinerung zu  $R = 0.118$ ,  $R_w = 0.127$ .
- [12] Der Abstand zwischen den Mittelpunkten der zentralen C-C-Bindungen der Bipyridiniumeinheiten beträgt 10.3 Å, der Zentrum-zu-Zentrum-Abstand der beiden Hydrochinonringe 10.2 Å.
- [13] Die gesamte Anordnung von  $4^{+}$  ist symmetrisch, wobei die Zentren unmittelbar benachbarter Cyclophane einen Rhombus mit einer Kantenlänge von 13.4 Å und Winkeln von 81 und 99° bilden.
- [14] Diese Anordnung erinnert an die Stapelung im Kristall von Cyclobis(parquat-*p*-cyclophane)tetrakis(hexafluorophosphat)  $\cdot 3 \text{ MeCN}$ ; siehe B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1605–1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1547–1550.
- [15] R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 501–512.
- [16] Kristallstrukturanalyse von  $4/\text{Fc} \cdot 4 \text{PF}_6 \cdot 2 \text{ MeCN} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ : monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 9.834(2)$ ,  $b = 20.450(4)$ ,  $c = 16.767(3)$  Å,  $\beta = 103.09(2)^\circ$ ,  $V = 3284(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$  (der Komplex ist  $C_2$ -symmetrisch),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.54 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 38.5 \text{ cm}^{-1}$ , 4860 unabhängige Reflexe, davon 2348 beobachtet mit  $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$ ,  $2\theta \leq 120^\circ$ , Verfeinerung zu  $R = 0.118$ ,  $R_w = 0.116$ .
- [17] In  $4/\text{Fc} \cdot 4 \text{PF}_6$  bilden auch benachbarte Eisenatome einen Rhombus mit einer Kantenlänge von 13.2 Å und Winkeln von 79 und 101°.
- [18] B. Siegel, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6869–6870; A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 645–646; Y. Odagaki, K. Hirotsu, T. Higuchi, A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1230–1231; M. Shimada, A. Harada, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 199–205; T. Tomohiro, H. Okuno, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 147–152; L. Zhang, A. Macias, T. Lu, J. I. Gordon, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1017–1019; D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and their Guests (Monographs in Supramolecular Chemistry)* (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, **1994**; P. D. Beer in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: L. Fabbri, A. Poggi), Kluwer, Dordrecht, **1994**, S. 33–54; G. van de Goor, C. C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 311–322.
- [19] A. M. De Blas, G. De Santis, L. Fabbri, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Poggi in *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Kluwer, Dordrecht, **1992**, S. 87–103; R. Isnin, A. E. Kaifer, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 495–498.
- [20] M. F. Czarniecki, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7771–7772; W. J. le Noble, S. Srivastava, R. Breslow, G. Trainor, *ibid.* **1983**, *105*, 2745–2748; R. Breslow, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 493–498; R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1573–1582.
- [21] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 483–503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 487–507; J. F. Stoddart, R. Zarzycki, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 515–528; J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4351–4359.
- [22] Die in diesem Bericht gezeigten Kristallstrukturen weisen dasselbe gitterartige Muster wie das von Lehn et al. beschriebene  $3 \times 3$ -Gitter auf; siehe P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432–2434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284–2287.
- [23] K. E. Drexler, *Nanosystems, Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*, Wiley, New York, **1992**.

## Dialkylammonium-Ionen/Kronenether-Komplexe: Vorläufer einer neuen Familie „mechanisch“ verknüpfter Moleküle \*\*

Peter R. Ashton, Paul J. Campbell, Ewan J. T. Chrystal, Peter T. Glink, Stephan Menzer, Douglas Philp, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart\*, Peter A. Tasker und David J. Williams

Seit Pedersens Entdeckung<sup>[1]</sup>, daß Kronenether sowohl mit organischen als auch mit Metall-Kationen Komplexe bilden, sind zahlreiche Untersuchungen<sup>[2]</sup> zur Bindung von  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{RNH}_3^+$ -Ammonium-Ionen an makrocyclische Polyether durchgeführt worden. Fast ohne Ausnahme erfolgt die Bindung (Abb. 1a) dabei Fläche-an-Fläche (face-to-face) und gewöhnlich im Verhältnis 1:1<sup>[3]</sup>, obwohl gelegentlich unter sehr ähnlichen Bedingungen 2:1-Zusammensetzungen vorkommen<sup>[4]</sup>. Im Vergleich dazu sind Berichte<sup>[5]</sup> über die Komplexbildung von Dialkylammonium-Ionen ( $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ ) durch Kronenether relativ selten. Diese Untersuchungen beschränken sich fast ausschließlich auf Komplexe, die mit Ringen mittlerer Größe (wie 1,7-Dimethyl-1,7-diaza-[12]Krone-4) gebildet werden. In diesen Komplexen ist eine Fläche-an-Fläche-Anordnung unvermeidlich, bei der das Stickstoffatom des Ammonium-Ions über Wasserstoffbrücken an die Heteroatome des Makrocyclus bindet<sup>[6]</sup>. Grundsätzlich sollte eine Vergrößerung des Ringes die vollständige Insertion (Abb. 1b) eines  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ -Ions in und durch das makrocyclische Zentrum ermöglichen. Die Bildung derartiger Pseudorotaxane<sup>[7]</sup> wäre der Auftakt zum Aufbau einer neuen Familie von mechanisch verknüpften Molekülen („interlocked molecules“)<sup>[8]</sup>, ähnlich den Rotaxanen (Abb. 1c) und Catenanen (Abb. 1d). Wir berichten hier von unseren ersten beiden –

\* Prof. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, Dr. P. J. Campbell, Dr. P. T. Glink, Dr. D. Philp, Dr. N. Spencer  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, GB-Birmingham B152TT (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 21/414-3531

Dr. E. J. T. Chrystal  
ZENECA Agrochemicals, Jealott's Hill Research Station  
Bracknell, GB-Berkshire RG16EY (Großbritannien)  
Dr. S. Menzer, Dr. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory, Department of Chemistry  
Imperial College, South Kensington  
GB-London SW72AY (Großbritannien)

Dr. P. A. Tasker  
ZENECA Specialities, P.O. Box 42, Hexagon House  
Blackley, GB-Manchester M93DA (Großbritannien)

\*\* Diese Arbeit wurde durch den ZENECA Strategic Research Fund und den Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.

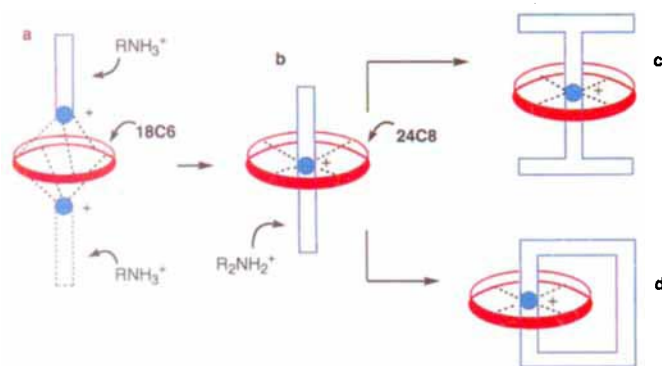
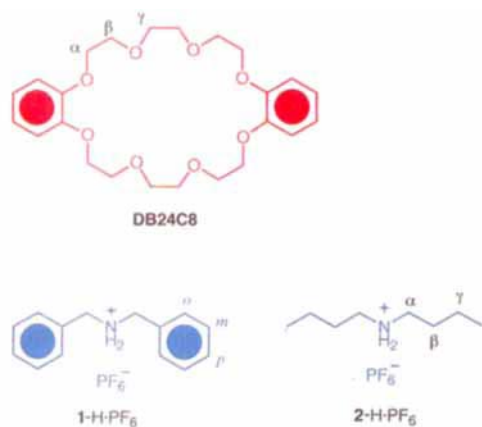


Abb. 1. Schematische Darstellung a) der Bindung von  $\text{RNH}_3^+$ -Ionen an Derivate von [18]Krone-6 (**18C6**) Fläche-an-Fläche und von den – im Fall von  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$  – und noch größeren makrocyclischen Polyethern (wie **24C8**) – zu erwartenden 1:1-Komplexen vom Pseudorotaxan-Typ (b). Solch ein 1:1-Komplex sollte die Bildung eines [2]Rotaxans (c) und eines [2]Catenans (d) ermöglichen.

unter Verwendung rechnerischer, kristallographischer und spektroskopischer Methoden – vollständig charakterisierten Pseudorotaxanen, die aus  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ -Ionen und Dibenzo-[24]Krone-8 (**DB24C8**) gebildet wurden<sup>[9]</sup>.

Molecular Modelling eines 1:1-Komplexes sowohl im Vakuum<sup>[10]</sup> als auch in Lösung<sup>[11]</sup>, in dem ein Di-*n*-butylammonium-Ion durch das Zentrum von **DB24C8** gefädelt ist, lieferte einige niederenergetische Strukturen mit Pseudorotaxan-ähnlicher Geometrie. Ermutigt durch diese Ergebnisse begannen wir zu untersuchen, ob **DB24C8** in Lösung Komplexe mit Dibenzylammonium-( $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$ ) und Di-*n*-butylammonium-( $2\text{-H} \cdot \text{PF}_6$ )-hexafluorophosphat bildet. Diese Salze sind zwar in Methanol,



Aceton, Acetonitril und Dimethylsulfoxid recht gut löslich, nahezu unlöslich jedoch in Chloroform und Methylenchlorid. Der erste Hinweis darauf, daß  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  und  $2\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  mit **DB24C8** 1:1-Komplexe bilden war die Beobachtung, daß beide Salze sich in Chloroform und Methylenchlorid bei Zugabe des Kronenethers rasch auflösten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 2) der 1:1-Mischung von **DB24C8** und  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  zeigt drei Signalsätze für 1) freien **DB24C8**, 2) freies  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  und 3) den 1:1-Komplex<sup>[12]</sup> von Kronenether und Dibenzylammonium-Ion. Die Anwesenheit der beiden freien und der Komplexspezies im Gleichgewicht setzt voraus, daß Komplexierung und Dekomplexierung in bezug auf die  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur langsam sind. Dies überrascht nicht zu sehr, da CPK-Kalottenmodelle zeigen, daß ein Phenylring einige Schwierigkeiten hat, sich durch den Hohlraum von **DB24C8** hindurchzuwinden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[13]</sup> einer 1:1-Mischung von **DB24C8** und  $2\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  zeigt

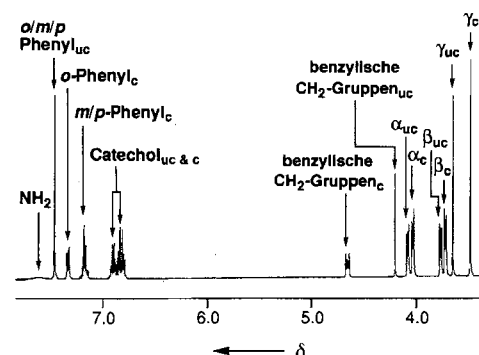


Abb. 2. Das 400 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer äquimolaren Mischung von **DB24C8** und  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$ , aufgenommen bei  $20^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Die Konzentrationen von Kronenether und Salz betrugen jeweils  $1.0 \times 10^{-2}$  M. Drei Signalsätze können in diesem Spektrum beobachtet werden: für den unkomplexierten Kronenether (uc), das unkomplexierte Salz (uc) und den 1:1-Komplex (c) von **DB24C8** und  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$ .

einen zeitlich gemittelten Satz von Signalen – in Übereinstimmung damit, daß der Raumanpruch der *n*-Butylgruppen in  $2\text{-H}^+$  erheblich geringer ist als der der Benzylgruppen in  $1\text{-H}^+$ . Auch die wesentlich höheren Geschwindigkeiten von Komplexierung und Dekomplexierung, angedeutet durch die zeitliche Mittelung von Assoziation und Dissoziation von  $[\text{DB24C8} \cdot 2\text{-H}]\text{PF}_6$ , sind mit einer Pseudorotaxan-ähnlichen Geometrie für den 1:1-Komplex<sup>[12]</sup> in Lösung vereinbar; diese Geometrie erklärt auch die beträchtlichen Verschiebungen der Resonanzen der Butylprotonen<sup>[13]</sup>.

Kristalle<sup>[14]</sup> beider 1:1-Komplexe wurden massenspektrometrisch (FAB-MS) analysiert<sup>[15]</sup>. Beide,  $[\text{DB24C8} \cdot 1\text{-H}]\text{PF}_6$  und  $[\text{DB24C8} \cdot 2\text{-H}]\text{PF}_6$ , zeigten sehr starke  $M^+$ -Peaks (bei  $m/z$  646 für das  $[\text{DB24C8} \cdot 1\text{-H}]^+$ -Ion und 578 für das  $[\text{DB24C8} \cdot 2\text{-H}]^+$ -Ion). Tatsächlich ist der Peak für das  $[\text{DB24C8} \cdot 1\text{-H}]^+$ -Ion der bei weitem intensivste im Massenspektrum, was für einen sehr starken 1:1-Komplex spricht. Elementaranalysen der kristallinen Komplexe bestätigten ihre 1:1-Zusammensetzung. Die Festkörperstrukturen dieser 1:1-Komplexe wurden röntgenkristallographisch bestimmt<sup>[14]</sup>.

$[\text{DB24C8} \cdot 1\text{-H}]\text{PF}_6$  kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen 1:1-Komplexen, **A** und **B** (Abb. 3) in der asymmetrischen Elementarzelle<sup>[16]</sup>. In beiden Komplexen ist das  $1\text{-H}^+$ -Ion durch das Zentrum des **DB24C8**-Makrocyclus gefädelt, der eine aufgeweitete all-*gauche*-O-C-C-O-Konformation einnimmt. Die beiden unabhängigen Kationen unterscheiden sich in ihren Strukturen ebenso wie in der Art, in der sie in die makrocyclischen Polyether eingefädelt sind. Das Kation in **A** nimmt eine Konformation ein, die einem Möwenflügel ähnelt und in der die Ebenen der aromatischen Ringe annähernd orthogonal zum  $(\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-\text{C})$ -Rückgrat stehen. Dagegen ist in **B** einer der Phenylringe um etwa  $52^\circ$  zum Rückgrat geneigt, während der andere senkrecht steht. In beiden Komplexen liegen jeweils das  $\text{NH}_2^+$ -Zentrum und eine der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen mehr oder weniger in der Ebene ihres Polyethermakrocyclus. Ebenso sind in **A** und **B** beide  $\text{NH}_2^+$ -Wasserstoffatome und ein  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffatom zu den Polyether-Sauerstoffatomen gerichtet, die innerhalb der Entfernung von Wasserstoffbrückenbindungen liegen. An diesen Wasserstoffbrückenbindungen sind in **A** und **B** unterschiedliche Sauerstoffatome beteiligt; es sind demnach alternative Dreipunktbindungsgeometrien in diesen 1:1-Komplexen möglich. In **B** gibt es eine zusätzliche  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkung zwischen einer der Phenylgruppen im Kation und einem der Benzolringe im Kronenether (Abstand der Hauptebenen  $3.48 \text{ \AA}$ , Abstand

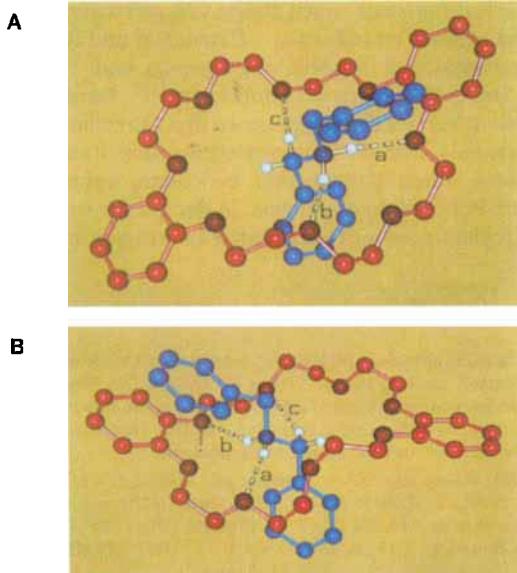


Abb. 3. Die supramolekulare Struktur der 1:1-Komplexe **A** und **B** von **[DB24C8 · 1-H]<sup>+</sup>** im Festkörper. Geometrien der Wasserstoffbrücken in **A**: a)  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  3.12 Å,  $[\text{H} \cdots \text{O}]$  2.24 Å,  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  167°; b)  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  2.85 Å,  $[\text{H} \cdots \text{O}]$  1.99 Å,  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  159°; c)  $[\text{C} \cdots \text{O}]$  3.16 Å,  $[\text{H} \cdots \text{O}]$  2.21 Å,  $[\text{C} \cdots \text{O}]$  174°. Geometrien der Wasserstoffbrücken in **B**: a)  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  2.99 Å,  $[\text{H} \cdots \text{O}]$  2.14 Å,  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  157°; b)  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  3.12 Å,  $[\text{H} \cdots \text{O}]$  2.28 Å,  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  155°; c)  $[\text{C} \cdots \text{O}]$  3.27 Å,  $[\text{H} \cdots \text{O}]$  2.45 Å,  $[\text{C} \cdots \text{O}]$  143°.

der Zentren 3.79 Å, Winkel zwischen den Ringebenen 11°). Die makrocyclischen Komponenten von **A** und **B** lagern sich zusammen (Abb. 4) und bilden Kanäle, die sich in der kristallographischen *c*-Richtung ausdehnen, wobei die Kationen in einer Weise eingefädelt sind, die auf das Potential zur Bildung von Polyrotaxanen hindeutet. Die zentral angeordneten Phenylgruppen sind parallel zueinander ausgerichtet, mit einem Hauptebenenabstand von 3.50 Å und einem Abstand der Zentren von 3.73 Å. Die Abstände benachbarter  $\text{NH}_2^+$ -Zentren im Stapel betragen 9.3 und 9.7 Å.

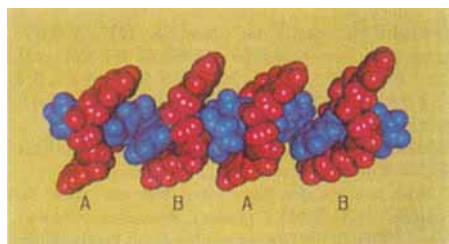


Abb. 4. Ausschnitt aus einem der durchgehenden, von Kationen besetzten Kanäle in den **[DB24C8 · 1-H]PF<sub>6</sub>**-Kristallen. Die Reihenfolge der Komplexe von links nach rechts ist **ABAB**.

Die Struktur<sup>[16]</sup> von **[DB24C8 · 2-H]PF<sub>6</sub>** im Kristall (Abb. 5) zeigt, daß der makrocyclische Polyether eine aufgeweitete *all-gauche*-O-C-C-O-Konformation einnimmt, die der in **[DB24C8 · 1-H]PF<sub>6</sub>** sehr ähnelt. Das **2-H<sup>+</sup>**-Ion ist durch den Hohlraum von **DB24C8** gefädelt und über eine C—H $\cdots$ O- und zwei N—H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken gebunden. Obwohl es keine dominanten Wechselwirkungen zwischen den Komplexen gibt, deutet die Anordnung der Komplexe auf die Möglichkeit der Polyrotaxanbildung hin.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (siehe Abb. 2) einer äquimolaren Mischung von **1-H<sup>+</sup>** und **DB24C8** in verschiedenen Lösungsmit-

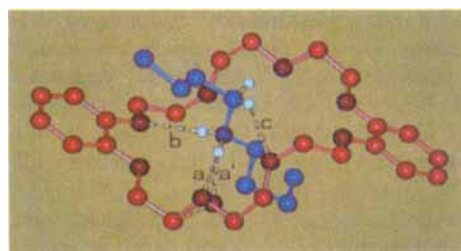


Abb. 5. Die supramolekulare Struktur des 1:1-Komplexes **[DB24C8 · 2-H]<sup>+</sup>** im Festkörper. Geometrien der Wasserstoffbrücken: a)  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  3.09 Å,  $[\text{H} \cdots \text{O}]$  2.20 Å,  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  175°; a')  $[\text{N} \cdots \text{O}']$  2.90 Å,  $[\text{H} \cdots \text{O}']$  2.04 Å,  $[\text{N} \cdots \text{O}']$  161°; b)  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  3.25 Å,  $[\text{H} \cdots \text{O}]$  2.35 Å,  $[\text{N} \cdots \text{O}]$  172°; c)  $[\text{C} \cdots \text{O}]$  3.23 Å,  $[\text{H} \cdots \text{O}]$  2.48 Å,  $[\text{C} \cdots \text{O}]$  134°.

teln werden die Signale der komplexierten und unkomplexierten Spezies beobachtet. Da die absoluten Konzentrationen leicht aus der relativen Häufigkeit der drei Spezies im Gleichgewicht bestimmt werden können, wenn die Anfangskonzentrationen von **1-H<sup>+</sup>** und **DB24C8** bekannt sind, ist die Einzelpunkt-Bestimmung<sup>[17]</sup> der Assoziationskonstanten ( $K_a$ ) und der abgeleiteten freien Enthalpien der Komplexbildung ( $\Delta G^\circ$ ) möglich. Die Werte von  $K_a$  bei 25 °C sind in Tabelle 1 für eine Reihe von

Tabelle 1. Einfluß des Lösungsmittels auf die Assoziationskonstanten  $K_a$  des 1:1-Komplexes von **DB24C8** und **1-H · PF<sub>6</sub>** bei 25 °C.

Nr.	Solvens	$\epsilon$ [a]	$n_D$ [a]	$K_a$ [M <sup>-1</sup> ] [b]	$\Delta G^\circ$ [kcal mol <sup>-1</sup> ]
1	CD <sub>3</sub> SOCD <sub>3</sub>	46.5	29.8	0	—
2	CD <sub>3</sub> COCDC <sub>3</sub>	20.6	17.0	360	−3.5
3	CD <sub>3</sub> CN	35.9	14.1	420	−3.6
4	CDCl <sub>3</sub> /CD <sub>3</sub> CN (1:1)	—	—	1700	−4.4
5	CDCl <sub>3</sub>	4.81	4.0	27 000	−6.0

[a] Die Werte für die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  und Gutmann-Donorzahlen  $n_D$  der Lösungsmittel wurden Lit. [18] entnommen. [b] Die Assoziationskonstanten  $K_a$  wurden aus Einzelpunktbestimmungen der Konzentrationen der komplexierten und unkomplexierten Spezies in den relevanten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 25 °C erhalten, wobei der folgende Ausdruck verwendet wurde:

$$K_a = \frac{[\text{DB24C8} \cdot \text{1-H}]^+}{[\text{DB24C8}][\text{1-H}^+]}$$

[c] Die Freien Enthalpien der Komplexbildung ( $\Delta G^\circ$ ) wurden aus den  $K_a$ -Werten nach der Gleichung  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$  berechnet.

gängigen NMR-Lösungsmitteln angegeben. Es wird eine eindeutige Tendenz beobachtet: Die Steigung der  $K_a$ -Werte korrespondiert mit der Abnahme der Gutmann-Donorzahlen<sup>[18]</sup> der Lösungsmittel. So ergibt sich für CDCl<sub>3</sub> – einem sehr schwachen Wasserstoffbrückenacceptor – der höchste  $K_a$ -Wert (Tabelle 1, Nr. 5), wohingegen in CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub> überhaupt keine Komplexbildung beobachtet wird (Nr. 1).

Im Gegensatz dazu müssen bei den zeitlich gemittelten Signalen der Komplexe zwischen **DB24C8** und **2-H<sup>+</sup>** in verschiedenen Lösungsmitteln die  $K_a$ -Werte durch NMR-Verdünnungs- oder Titrationsmethoden bestimmt werden<sup>[19]</sup>. In CDCl<sub>3</sub> führte die Verdünnung von  $5 \times 10^{-2}$  auf  $5 \times 10^{-4}$  M nur zu vernachlässigbaren Verschiebungen für alle Resonanzen der Wirt- und Gastspezies<sup>[20]</sup>. Dieses Ergebnis spiegelt die geringe Löslichkeit des Salzes **2-H · PF<sub>6</sub>** in CDCl<sub>3</sub> in Abwesenheit von **DB24C8** und den resultierenden sehr großen  $K_a$ -Wert von  $>10^4 \text{ M}^{-1}$  wider. In CD<sub>3</sub>CN, in dem **2-H · PF<sub>6</sub>** gut löslich ist, führt eine Verdünnung über den gleichen Bereich von Konzentrationen *c* zu beträchtlichen Verschiebungen ( $\Delta\delta$ ) der vier Butylprotonen-Signale von 25 bis 55 Hz. Die Auftragung von  $\Delta\delta$  gegen  $(\Delta\delta/c)^{1/2}$

für mehrere Sondenprotonen ergibt Geraden<sup>[21]</sup>, aus deren Steigung  $K_a$ -Werte berechnet wurden, die einheitlich um  $70 \text{ M}^{-1}$  liegen. Nach der Titrationsmethode<sup>[19]</sup>, bei der das Verhältnis von **DB24C8** zu  $2\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  variiert wurde, wurde ein Wert von ca.  $50 \text{ M}^{-1}$  für  $K_a$  bestimmt. Diese  $K_a$ -Werte für die **[DB24C8 · 2-H]PF<sub>6</sub>**-Komplexbildung sind etwas niedriger als der Wert (Tabelle 1, Nr. 3) für den **[DB24C8 · 1-H]PF<sub>6</sub>**-Komplex in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Diese Beobachtung spiegelt die, im Vergleich zum starren  $1\text{-H}^+$ -Ion, höhere Flexibilität – und damit geringere Präorganisation – des  $2\text{H}^+$ -Ions wider. Eine Mischung von **DB24C8** und  $2\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  in einem molaren Verhältnis von 2:1 wurde in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit temperaturabhängiger  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Bei  $+30^\circ\text{C}$  wurde ein Spektrum (Abb. 6a) erhalten, das einen Satz zeitlich gemittelter Resonanzen für die Wirt- und die Gastspezies zeigt. Bei  $-27^\circ\text{C}$  geben die  $\alpha$ - und  $\gamma$ - $\text{OCH}_2$ -Protonen des Kronenethers zwei Sätze gleich intensiver Signale, die von den komplexierten und unkomplexierten **DB24C8**-Molekülen herrühren (Abb. 6b). Die Koaleszenztemperaturen wurden zu  $-3^\circ\text{C}$  für die  $\alpha$ - $\text{OCH}_2$ -Protonen ( $\Delta\delta = 24 \text{ Hz}$  bei  $-27^\circ\text{C}$ ) und  $-7^\circ\text{C}$  für die  $\gamma$ - $\text{OCH}_2$ -Protonen ( $\Delta\delta = 20 \text{ Hz}$  bei  $-27^\circ\text{C}$ ) bestimmt. Aus diesen Parametern wurde die Aktivierungsenergie ( $\Delta G_a^\ddagger$ ) für den Austausch eines Di-*n*-butylammonium-Ions von einem Kronenethermolekül zu einem anderen zu ca.  $13.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt<sup>[22]</sup>.

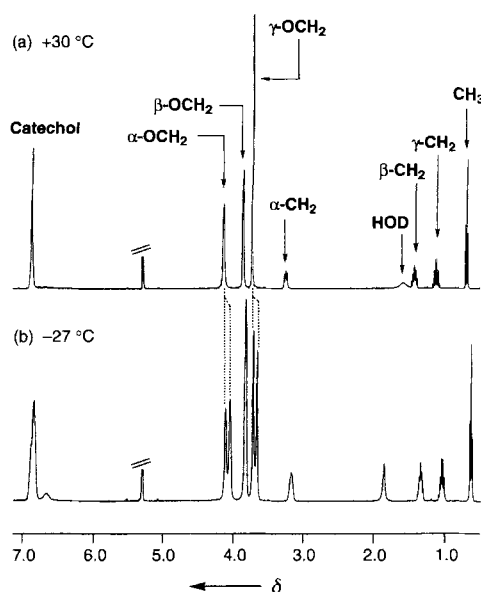


Abb. 6. Das 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Mischung von **DB24C8** und  $2\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  im molaren Verhältnis 2:1, aufgenommen bei a)  $+30^\circ\text{C}$  und b)  $-27^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Das Spektrum (a), das bei höherer Temperatur aufgenommen wurde, zeigt jeweils einen zeitlich gemittelten Satz von Signalen für **DB24C8** und **[DB24C8 · 2-H] $^+$** . Im Spektrum (b) treten zwei Signalsätze für die  $\alpha$ - $\text{OCH}_2$ - und  $\gamma$ - $\text{OCH}_2$ -Protonen auf, die je einem Äquivalent komplexiertem und unkomplexiertem **DB24C8** zuzuordnen sind. Die Konzentrationen von Kronenether und Salz betrugen  $2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$  bzw.  $1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

Eine besonders einfache Form der molekularen Erkennung – die Bindung von Dialkylammoniumsalzen  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$  an Kronenether geeigneter Größe – kann also zu einer Selbstorganisation von Pseudorotaxanen führen. Die Ursachen dieses supramolekularen Phänomens sind 1) *Wasserstoffbrückenbindungen* zwischen geladenen und/oder aktivierten Donoren und neutralen Akzeptoren, 2) *elektrostatische Pol-Dipol-Wechselwirkungen* zwischen Onium-Zentren und präzise positionierten Ligandenatomen und in manchen Fällen 3) *dispersive Wechselwirkungen* einschließlich stabilisierenden  $\pi$ - $\pi$ - und/oder  $\text{CH}$ - $\pi$ -Wechselwir-

kungen. Die Ausarbeitung einer neuen Reihe von mechanisch verknüpften, molekularen Verbindungen – Catenanen und Rotaxanen, wie sie konzeptionell in Abbildung 1 gezeigt sind – ist Gegenstand von Studien in unseren Laboratorien<sup>[23]</sup>. Bemerkenswerterweise ist im Verlauf der vergangenen drei Jahrzehnte, seit Pedersen<sup>[1]</sup> erstmals über die Komplexbildung (substituierter) Ammoniumsalze durch Kronenether berichtete, unseres Wissens nach keine Publikation erschienen, in der gezeigt wurde, daß sich Dialkylammonium-Ionen durch makrocyclische Polyether fädeln.

### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von  $[\text{R}_2\text{NH}_2]\text{PF}_6$ -Salzen: 2 M HCl (250 mL) wird zu  $\text{R}_2\text{NH}$  (ca. 25 mmol) gegeben, und die Lösung 4 h gerührt. Das Wasser wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand in  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL) gelöst. Es wurde so lange gesättigte, wäßrige  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ -Lösung zugegeben, bis kein Niederschlag mehr auftrat. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

**1-H · PF<sub>6</sub>**: Ausbeute 91%; Schmp.  $205\text{--}208^\circ\text{C}$ ; Analyse: gef.: C 48.72, H 4.53, N 4.28%, ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NPF}_6$ : C 48.98, H 4.66, N 4.08%; MS (FAB):  $m/z$  198  $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ):  $\delta = 4.20$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.39–7.53 (m, 10H, aromatische Protonen), 9.19 (br s, 2H,  $\text{NH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ):  $\delta = 50.3$  ( $\text{CH}_2$ ), 128.8, 129.1, 130.0, 131.9 (*ipso*-C).

**2-H · PF<sub>6</sub>**: Ausbeute 92%; Schmp.  $187\text{--}188^\circ\text{C}$ ; Analyse: gef.: C 35.03, H 7.39, N 5.11%, ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NPF}_6$ : C 34.91, H 7.27, N 5.09%; MS (CI):  $m/z$  130  $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.97$  (t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36–1.48 (m, 4H,  $\gamma$ - $\text{CH}_2$ ), 1.74–1.85 (m, 4H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 2.96–3.05 (m, 4H,  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 7.65 (br s, 2H,  $\text{NH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 19.9 ( $\gamma$ - $\text{CH}_2$ ), 27.6 ( $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 47.6 ( $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ).

Eingegangen am 15. Mai 1995 [Z 7989]

**Stichworte:** Einschlußkomplexe · Kronenether · Rotaxane · Selbstorganisation · Wasserstoffbrücken

- [1] C. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017–7036.
- [2] a) I. O. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, 15, 63–91; b) J. F. Stoddart, *Top. Stereochem.* **1988**, 17, 205–288; c) G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [3] I. Goldberg in *Inclusion Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, S. 261–335.
- [4] a) M. J. Bovill, D. J. Chadwick, M. R. Johnson, N. F. Jones, I. O. Sutherland, R. F. Newton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1065–1066; b) M. R. Johnson, N. F. Jones, I. O. Sutherland, R. F. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 1637–1643.
- [5] a) J. C. Metcalfe, J. F. Stoddart, G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8317–8319; b) J. Krane, O. Aune, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1980**, 34, 397–401; c) H. Tsukube, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2685–2686; d) S. S. Abed-Alli, B. J. Brisdon, R. England, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1565–1566; e) S. Misumi, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 163–192.
- [6] 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.
- [7] Der Name „Rotaxan“ leitet sich aus den lateinischen Wörtern „rota“ für „Rad“ und „axia“ für „Achse“ ab (G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, **1971**). In der Chemie werden damit Verbindungen bezeichnet, deren molekulare Einheit aus zwei Komponenten besteht: eine lineare Komponente (die Achse) ist von einer makrocyclischen Komponente (dem Rad) umgeben. Um zu verhindern, daß das Rad von der Achse gleitet, muß die lineare Komponente an beiden Enden große blockierende Gruppen oder Stopper enthalten. Der Präfix pseudo deutet darauf hin, daß in einem „Pseudorotaxan“ die Räder von der Achse zu dissoziieren vermögen, wie die Liganden in konventionellen Komplexen. Die molekularen Bestandteile eines Pseudorotaxans werden nur durch nichtkovalente bindende Wechselwirkungen zusammengehalten. Siehe P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1124–1128.
- [8] a) J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131–162; b) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 851–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 803–822; c) H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19, 843–945; d) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* eingereicht.
- [9] I. R. Hanson, D. L. Hughes, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 972–976.
- [10] Molecular-Modelling-Rechnungen für die Gasphase wurden auf einer Silicon-Graphics-4B/35-Workstation unter Verwendung des INSIGHT-Programmpakets von Biosym Technologies durchgeführt.

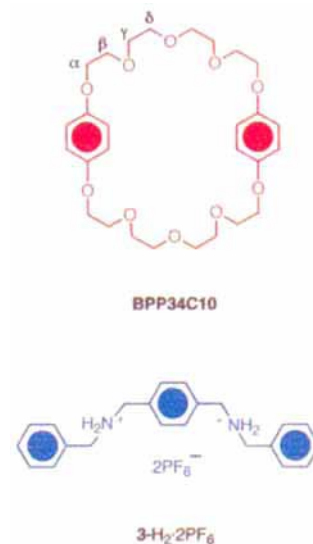


- [11] Molecular-Modelling-Rechnungen für Lösungen wurden auf einer Silicon-Graphics-Crimson-Elan-Workstation unter Verwendung des MM3\*-Kraftfeld-Programms, einer modifizierten Version des ursprünglichen MM3-Kraftfeld-Programms (N. L. Allinger, M. Rahman, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8293–8307) und des GB/SA Lösungsmittelmodells (W. C. Still, A. Tempczyk, R. C. Hawley, T. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6127–6129) für  $\text{CHCl}_3$ , wie durch MacroModel V3.5X durchgeführt (F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, C. Canfield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440–467; Version 3.5X, Columbia University, 1992). Die Startgeometrien wurden mit Hilfe der „Polak-Ribiere Conjugate Gradient-Methode“ auf einen Gradienten von  $<0.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  minimiert. Die Konformationsuche wurde nach der Monte-Carlo(MC)-Methode ausgeführt. Globale Minima wurden durch 1000stufige MC-Stimulationen lokalisiert; die durch die Konformationsuche erzeugten Strukturen wurden mit der „Full-Matrix Newton-Raphson (FMNR)-Methode“ auf einen Gradienten  $<0.01 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  minimiert. Es wurden zwei Startgeometrien verwendet. In beiden Fällen wurde der gleiche Satz von Strukturen minimaler Energie erhalten.
- [12] Es wurde auch ein Nuclear-Overhauser-Enhancement (NOE)-Experiment durchgeführt, bei dem nacheinander alle Resonanzen, die dem 1:1-Komplex aus **DB24C8** und  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  in  $\text{CDCl}_3$  zuzuordnen sind, durch Einstrahlen gesättigt wurden. Beim Sättigen der Signale der  $\beta$ - und  $\gamma\text{-OCH}_2$ -Protonen des komplexierten **DB24C8** wurden die Signale der *o*-Phenyl- und der benzyliischen Methylenprotonen des  $1\text{-H}^+$ -Ions im Komplex verstärkt; dagegen wurde durch die Einstrahlung in die  $\alpha\text{-OCH}_2$ -Resonanz nur das Signal für die *o*-Phenylprotonen verstärkt. Umgekehrt führte die Einstrahlung in die *o*- und *m/p*-Phenylsignale des komplexierten  $1\text{-H}^+$ -Ions zu einer Verstärkung aller drei  $\text{OCH}_2$ -Signale; die Sättigung der benzyliischen Methylenresonanzen des komplexierten  $1\text{-H}^+$ -Ions verstärkte aber nur die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Signale des komplexierten **DB24C8**. Einstrahlen in das  $\text{NH}_2$ -Signal führte zu geringen Intensitätssteigerungen aller drei  $\text{OCH}_2$ -Resonanzen von **DB24C8**. Eine Sättigung der Signale für die aromatischen Protonen in **DB24C8** hat einen vernachlässigbaren Effekt auf die Resonanzen des gebundenen  $1\text{-H}^+$ -Ions. Diese NOE-Experimente sind mit einem 1:1-Komplex vereinbar, der in Lösung eine Pseudorotaxanstruktur hat.
- [13] Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $2\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  und **[DB24C8 · 2-H]PF<sub>6</sub>** bei 300 MHz in  $\text{CDCl}_3$  ergeben sich die  $\Delta\delta$ -Werte für die  $\alpha\text{-CH}_2$ -,  $\beta\text{-CH}_2$ -,  $\gamma\text{-CH}_2$ - und Methylenprotonen zu +0.19, −0.30, −0.25 bzw. −0.23.
- [14] Beide 1:1-Komplexe wurden durch Flüssigkeitsdiffusion von *n*-Hexan in die  $\text{CHCl}_3$ -Lösung einer äquimolaren Mischung des Dialkylammoniumsalzes ( $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  und  $2\text{-H} \cdot \text{PF}_6$ ) und **DB24C8** kristallisiert.
- [15] Die FAB-Massenspektren (FAB = fast atom bombardment) wurden mit einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer (Beschleunigungsspannung 4 kV; Auflösung 1000) aufgenommen, das an ein DS90-Datensystem mit einer Offline-Sun-Workstation für die Datenverarbeitung gekoppelt war. Als Atomkannonne wurde eine adaptierte Sattelfeld-Quelle (Ion Tech Limited) verwendet, die bei 7 keV mit einem Röhrenstrom von etwa 2 mA arbeitete. Krypton wurde verwendet, um den primären Atomstrahl zu erzeugen. Proben der Komplexe wurden in kleinen Volumina (1–2  $\mu\text{L}$ ) *m*-Nitrobenzylalkohol aufgelöst und auf eine rostfreie Stahlprobenspitze aufgebracht. Die Spektren wurden im Positiv-Ionen-Modus bei einer Abtastgeschwindigkeit von 10 s pro Decade aufgenommen.
- [16] Röntgenstrukturanalyse von **[DB24C8 · 1-H]PF<sub>6</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O**: triklin,  $a = 14.430(3)$ ,  $b = 15.788(4)$ ,  $c = 18.536(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73.30(2)$ ,  $\beta = 75.79(2)$ ,  $\gamma = 84.10(2)^\circ$ ,  $V = 3939(2) \text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $P1$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 1.32 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Daten wurden auf einem Siemens-P4/PC-Diffraktometer gesammelt, graphitmonochromatisierte  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, und die anisotrope Verfeinerung ergab  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.068$  für 6629 unabhängige, beobachtete Reflexe mit  $[|F_o| > 4\sigma(|F_o|)]$ ,  $2\theta < 110^\circ$ . Röntgenstrukturanalyse von **[DB24C8 · 2-H]PF<sub>6</sub>**: monoklin,  $a = 18.597(4)$ ,  $b = 10.362(3)$ ,  $c = 20.265(3)$ ,  $\beta = 105.48(2)^\circ$ ,  $V = 3763(2) \text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $1a$  (es wurde eine innenzentrierte Zelle gewählt, weil die *c*-flächenzentrierte Zelle  $\beta = 124^\circ$  hat)  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 1.30 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Daten wurden auf einem Siemens-P4/PC-Diffraktometer gesammelt, graphitmonochromatisierte  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, und die anisotrope Verfeinerung ergab  $R_1 = 0.063$ ,  $\omega R_2 = 0.169$  für 2747 unabhängige, beobachtete Reflexe mit  $[|F_o| > 4\sigma(|F_o|)]$ ,  $2\theta < 125^\circ$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [17] Für eine alternative Art der „Einzelpunkt-Analyse“ zur Bestimmung von  $K_a$ -Werten siehe J. C. Adrian, Jr., C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 678–680.
- [18] Die Gutmann-Donorzahl ist ein semiquantitatives Maß für die Fähigkeit des Lösungsmittels, seine Elektronen für nichtkovalente Bindungen zur Verfügung zu stellen. (Siehe a) V. Gutmann, E. Wychar, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 257–260; b) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**.
- [19] C. S. Wilcox in *Frontiers of Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, **1991**, S. 123–143.
- [20] Die Bestimmung von  $K_a$ -Werten kann in  $\text{CDCl}_3$  weder durch Titration noch durch die Job-Methode der kontinuierlichen Variation durchgeführt werden. Diese beiden Techniken erfordern nämlich in gewissen Phasen, daß die Konzentration des Ammoniumsalzes diejenige des Kronenethers übersteigt. Dies kann jedoch in der Praxis wegen der geringen Löslichkeit von  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  in Abwesenheit eines molaren Äquivalents **DB24C8** nicht erreicht werden.
- [21] Im Fall des Verdünnungsexperiments wurden die Werte für  $K_a$  und  $\Delta\delta_{\text{max}}$  nach Linearisierung der Daten gemäß Gleichung (a) erhalten; dabei entspricht  $\Delta\delta_{\text{max}}$  der Verschiebung, die durch die Komplexbildung induziert wird,  $\Delta\delta_o$  ist die beobachtete Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen, die ein Sondenproton (entweder im Wirt- oder im Gastmolekül) im Komplex bzw. in der freien Spezies zeigt, und  $c$  ist die Konzentration einer äquimolaren Lösung von Wirt und Gast.
- $$\Delta\delta_o = \Delta\delta_{\text{max}} - (\Delta\delta_o \Delta\delta_{\text{max}} / c K_a)^{1/2} \quad (\text{a})$$
- [22] Die Eyring-Gleichung wurde benutzt, um  $\Delta G^\ddagger$ -Werte bei der Koaleszenztemperatur  $T_c$  zu berechnen. Bei dieser Temperatur lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten  $k_c$  aus dem Näherungsausdruck  $k_c = \pi(\Delta\nu)/(2)^{1/2}$  bestimmen (I. O. Sutherland, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1971**, *4*, 71–235);  $\Delta\nu$  ist die Differenz der chemischen Verschiebungen (in Hertz) zwischen den koaleszierenden Signalen, wenn kein Austausch stattfindet.
- [23] Anmerkung bei der Korrektur (28. Juli 1995): Nach der Einsendung dieser Veröffentlichung berichteten Busch *et al.* (A. G. Kolchinski, D. H. Busch, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1289–1291) über die Synthese eines [2]Rotaxans mit einem sekundären Dialkylammoniumsalz als Bindungsstelle für den Makrocyclus **DB24C8**. Dieses [2]Rotaxan, dessen Molekülstruktur ebenfalls eine sekundäre Aminogruppe aufweist, bildete sich während der Acylierung eines primärenamins in Gegenwart des Makrocyclus.

## Doppelring- und Doppelachsen-Pseudorotaxane\*\*

Peter R. Ashton, Ewan J. T. Chrystal, Peter T. Glink, Stephan Menzer, Cesare Schiavo, J. Fraser Stoddart\*, Peter A. Tasker und David J. Williams

In der voranstehenden Zuschrift<sup>[1]</sup> ist die Bildung von Pseudorotaxanen aus  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ -Ionen ( $\text{R} = \text{PhCH}_2$  in  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  und  $\text{R} = n\text{Bu}$  in  $2\text{-H} \cdot \text{PF}_6$ ) und Dibenzo-[24]Krone-8 (**DB24C8**) sowohl in Lösung als auch im Festkörper beschrieben. Bei der Untersuchung der Bindung von  $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ -Ionen an andere Kronenether haben wir nun gefunden, daß  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  mit Bis-*p*-phenylen-[34]Krone-10 (**BPP34C10**)<sup>[2]</sup> einen Komplex bildet, in dem zwei Dibenzylammonium-Ionen gleichzeitig durch den makrocyclischen Polyether



[\*] Prof. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, Dr. P. T. Glink, C. Schiavo School of Chemistry, The University of Birmingham Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien) Telefax: Int. +121/4143531

Dr. E. J. T. Chrystal

ZENECA Agrochemicals, Jealott's Hill Research Station Bracknell, GB-Berkshire RG1 6EY (Großbritannien)

Dr. S. Menzer, Dr. D. J. Williams

Chemical Crystallography Laboratory, Department of Chemistry Imperial College, South Kensington, GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

Dr. P. A. Tasker

ZENECA Specialities, P.O. Box 42, Hexagon House Blackley, GB-Manchester M9 3DA (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den ZENECA Strategic Research Fund und vom Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.