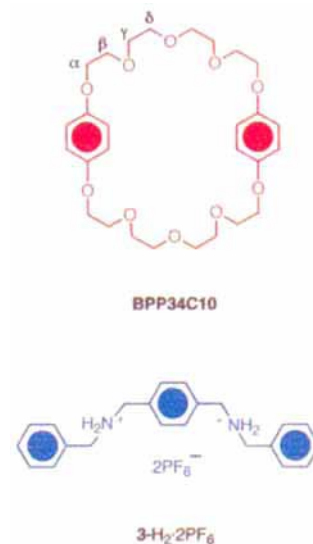


- [11] Molecular-Modelling-Rechnungen für Lösungen wurden auf einer Silicon-Graphics-Crimson-Elan-Workstation unter Verwendung des MM3\*-Kraftfeld-Programms, einer modifizierten Version des ursprünglichen MM3-Kraftfeld-Programms (N. L. Allinger, M. Rahman, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 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 Atomkannone 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.

hindurch gefädelt sind. Wir beschreiben hier die Struktur dieses 1:2-Komplexes (eines „Doppelachsen-Pseudorotaxans“) **[BPP34C10 · (1-H)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** und berichten ferner über Festkörperstrukturen, die durch spontane Selbstorganisation von  $\alpha,\alpha'$ -Bis(benzylammonium)-*p*-xylylen-bis(hexafluorophosphat) **3-H<sub>2</sub> · 2 PF<sub>6</sub>** und **BPP34C10** sowie **DB24C8** in Lösung erhalten wurden. Sie sind faszinierende Beispiele für 2:2- und 2:1-Komplexe („Doppelring-Doppelachsen-Pseudorotaxan“ bzw. „Doppelring-Pseudorotaxan“). <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß die 1:2- und 2:1-Komplexe auch in Lösung vorliegen.

Der aus **BPP34C10** und 1-H · PF<sub>6</sub> gebildete Komplex kristallisierte mit 1:2-Stöchiometrie, wenn man eine äquimolare Lösung beider Komponenten in Aceton mit *n*-Pentan überschichtete. Nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[3]</sup> hat die **BPP34C10**-Komponente die erwartete offene zentrosymmetrische Geometrie, in der die Hydrochinonringe parallel mit einem Centroid-Centroid-Abstand von 6.99 Å angeordnet sind. Paare von 1-H<sup>+</sup>-Ionen sind symmetrisch durch den Makrocyclen gefädelt. Die Konformation des C-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-C-Rückgrats weicht von der all-*anti*-Geometrie ab, die von den 1-H<sup>+</sup>-Ionen in der Festkörperstruktur von **[DB24C8 · 1-H][PF<sub>6</sub>]** eingenommen wird<sup>[1]</sup>. Die NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Wasserstoffatome jedes kationischen Zentrums sind zu den Polyether-Sauerstoffatomen des Makrocyclen gerichtet. Allerdings wird der 1:2-Komplex nicht durch signifikante C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Die Stabilisierung wird vielmehr über Kante-auf-Fläche-Wechselwirkungen<sup>[4]</sup> zwischen einem der Phenylringe eines jeden Kations und den Hydrochinonringen des Kronenethers erreicht (Centroid-Centroid-Abstände: 5.06 Å); man findet jeweils nahezu lineare (171°) Ausrichtungen eines der *ortho*-Wasserstoffatome der Hydrochinoneinheit auf das Zentrum des Phenylrings (H...Ringzentrum-Abstand: 2.73 Å). Der Abstand zwischen den beiden NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Zentren innerhalb eines Komplexes beträgt 8.4 Å. Die **BPP34C10**-Ringe sind so angeordnet, daß sie Röhren bilden, die sich entlang der kristallographischen *c*-Achse ausrichten (Abb. 2). Hier deutet sich erneut die Mög-

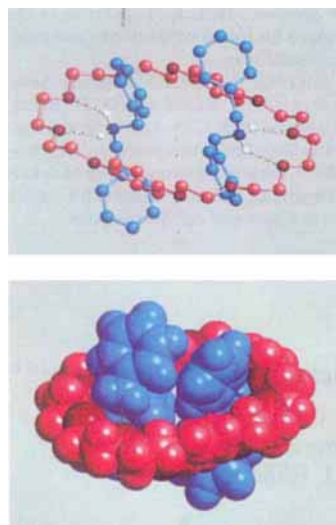


Abb. 1. Oben: Kugel-Stab-Darstellung von **[BPP34C10 · (1-H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>** im Kristall. Rot: **BPP34C10**-Einheit, blau: **[(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>**-Kationen. In den N-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen beträgt der N...O-Abstand 2.83 und 2.82 Å, der H...O-Abstand 2.10 und 2.06 Å und der N-H...O-Winkel 137 und 141°. Unten: Kalottenmodell des Komplexes.

lichkeit zur Bildung von Polyrotaxanen an<sup>[5]</sup>. Der Abstand zwischen den näher beieinander liegenden NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Zentren eines Stapels ist 6.9 Å.

Einkristalle konnten auch durch Übersichten einer äquimolaren Lösung von **BPP34C10** und **3-H<sub>2</sub> · 2 PF<sub>6</sub>** in Aceton mit *n*-Pentan erhalten werden. Nach einer Röntgenstrukturanalyse hat dieser Komplex eine 2:2-Stöchiometrie (Abb. 3)<sup>[3]</sup>. In diesem Überkomplex sind beide Dikationen durch zwei unmittelbar nebeneinander liegende **BPP34C10**-Ringe gefädelt und erzeugen somit einen erweiterten Torus (Abb. 4). Dieses

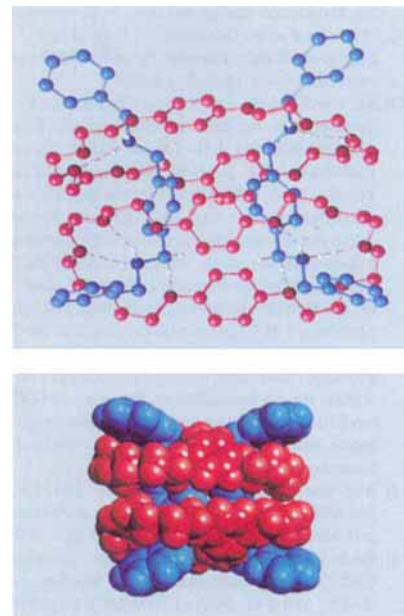


Abb. 3. Oben: Kugel-Stab-Darstellung von **[(BPP34C10)<sub>2</sub> · (3-H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>** im Kristall. Rot: **BPP34C10**-Einheiten, blau: **[(PhCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]-Dikationen. In den N-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen beträgt der N...O-Abstand 2.85–3.10 Å, der H...O-Abstand 2.02–2.27 Å und der N-H...O-Winkel 127–168°. In den C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen beträgt der C...O-Abstand 3.25–3.43 Å, der H...O-Abstand 2.32–2.48 Å und der C-H...O-Winkel 158–167°. Unten: Kalottenmodell des Komplexes.**

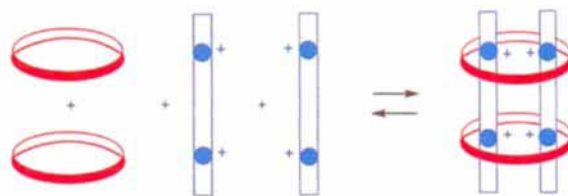


Abb. 4. Schematische Darstellung der Bildung des 2:2-Komplexes aus zwei **BPP34C10**-Makrocyclen (rot) und zwei **[3-H<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>**-Ionen (blau).

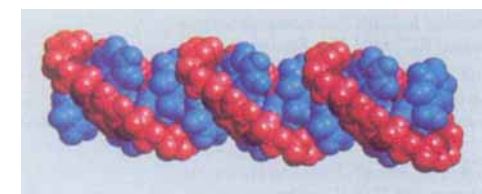


Abb. 2. Kalottenmodell des Pseudopolyrotaxan-Stapels im Kristall von **[BPP34C10 · (1-H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>**.

Doppelring-Doppelachsen-Pseudorotaxan wird durch neun N-H...O- und drei C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Zentren bzw. den benzylichen CH<sub>2</sub>-Gruppen der Dikationen und den Sauerstoffatomen des makrocyclischen Polyethers stabilisiert. Die Konformationen der beiden **BPP34C10**-Makrocyclen sind ähnlich; die Centroid-Centroid-Abstände zwischen den Hydrochinonringen des oberen und unteren Makrocyclen betragen 7.18 bzw. 7.00 Å. Allerdings schließen sie – im Gegensatz zur parallelen Anordnung dieser Ringe in **[BPP34C10 · (1-H)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>** – einen Winkel von 30 bzw. 26° ein. So wie beim 1:2-Komplex findet man auch für den 2:2-Komplex eine Packung mit Paaren von Tori in röhrenartiger Anordnung, bei der die eingefädelten Dikationen der einzelnen Komplexe in Bezug auf sich selbst längs der kristallographischen



b-Achse ausgerichtet sind. Setzt man als Kronenether nicht **BPP34C10**, sondern **DB24C8** ein, so entsteht ein 2:1-Komplex<sup>[3, 6]</sup>, wobei das  $[3\text{-H}_2]^{2+}$ -Dikation durch die Zentren zweier **DB24C8**-Makrocyclen gefädelt ist (Abb. 5). Das Symmetriezentrum des Komplexes liegt in der Mitte der zentralen *para*-Xylylen-Einheit. Auch hier tritt eine Stabilisierung durch Kombination von N-H...O- und C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen auf. Darüber hinaus findet man  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen den nahezu parallel angeordneten Brenzkatechin- und *para*-Xylylen-Einheiten innerhalb eines Übermoleküls (die Ringe sind um etwa 5° gegeneinander geneigt und ihr Centroid-Centroid-Abstand beträgt 3.65 Å). Im Kristallgitter läßt sich bei diesem Komplex allerdings keine eindeutige Bildung von Röhren erkennen.

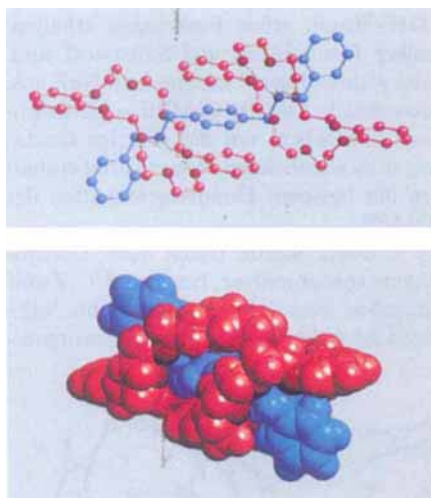


Abb. 5. Oben: Kugel-Stab-Darstellung von  $[(\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{-H}_2]^{2+}$  im Kristall. Rot: **DB24C8**-Einheiten, blau:  $[(\text{PhCH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4]$ -Dikationen. In den N-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen beträgt der N...O-Abstand 3.10, 3.05 und 3.00 Å, der H...O-Abstand 2.25, 2.39 und 2.33 Å und der N-H...O-Winkel 155, 133 und 131°. In der C-H...O-Wasserstoffbrückenbindung beträgt der C...O-Abstand 3.24 Å, der H...O-Abstand 2.30 Å und der C-H...O-Winkel 163°. Unten: Kalottenmodell des Komplexes.

$1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  und  $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$  sind in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  sehr schwer löslich<sup>[7]</sup>. Bei Zugabe von **BPP34C10** steigt die Löslichkeit von  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  aber deutlich an (auf das Zehnfache). In Gegenwart von **BPP34C10** zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer gesättigten Lösung von  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  Signale<sup>[8]</sup>, deren Integrale in Einklang mit dem Vorliegen eines 1:2-Komplexes  $[\text{BPP34C10} \cdot (1\text{-H})_2][\text{PF}_6]_2$  sind. Im Gegensatz dazu wurde im Fall von  $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$  bei Zugabe von **BPP34C10** zu einer Suspension des Salzes in einer  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ -Mischung (4:1, v/v) durch Integration ungefähr ein 1:1-Verhältnis<sup>[9]</sup> von Salz zu Kronenether bestimmt.  $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$  löst sich selbst in Gegenwart eines großen Überschusses von **DB24C8** nicht in  $\text{CDCl}_3$ . Wurde jedoch ein Spektrum von  $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$  und 10 Moläquivalenten **DB24C8** in einer  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ -Mischung (1:1, v/v) aufgenommen, beobachtete man neben den Signalen von überschüssigem **DB24C8** ausschließlich Signale des erwarteten 2:1-Komplexes<sup>[10]</sup>. Dabei finden auf der  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala langsame Austauschprozesse statt. Die Zusammensetzung dieses Komplexes wurde durch direkte Integration der Signale seiner **DB24C8**- und  $[3\text{-H}_2]^{2+}$ -Komponenten bestimmt.

Die verschiedenen Komplexe wurden durch Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrometrie (FAB = Fast Atom Bombardment)<sup>[11]</sup> charakterisiert. Dabei wurden Peaks von  $[M - \text{PF}_6]^+$ -Ionen bei  $m/z$  1077 und 1360 für  $[\text{BPP34C10} \cdot (1\text{-H})_2][\text{PF}_6]_2$

bzw.  $[(\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{-H}_2][\text{PF}_6]_2$  beobachtet. Die Befunde bestätigen die 1:2- bzw. 2:1-Zusammensetzung dieser Verbindungen. Der aus  $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$  und **BPP34C10** im Kristall gebildete 2:2-Komplex konnte durch Positiv-Ionen-FAB-MS nicht identifiziert werden. Allerdings wurde ein Peak bei  $m/z$  999 beobachtet, der aus der Abspaltung von einem Gegenion aus einer Spezies mit 1:1-Stöchiometrie resultiert.

Aus mono- ( $1\text{-H}^+$ ) und dikationischen ( $[3\text{-H}_2]^{2+}$ ) Spezies mit  $\text{NH}_2^+$ -Bindungsstellen sowie Kronenether-Rezeptoren wie **DB24C8** und **BPP34C10** bilden sich durch Selbstorganisation sowohl in Lösung als auch im Festkörper hochgeordnete supramolekulare Aggregate. Die Leichtigkeit, mit der diese Synthesen ablaufen, könnte einige neue und faszinierende Entwicklungen in der Makromolekularen Chemie andeuten, die sich als Folge einer fruchtbaren Verbindung<sup>[12]</sup> von Makrocyclen- und Supramolekularer Chemie ergeben.

### Experimentelles

$3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$ : Eine Mischung von Benzylamin (5.14 g, 0.048 mol) und Terephthalaldehyd (3.26 g, 0.024 mol) wurde in einer Dean-Stark-Apparatur 10 h unter Rückfluß gekocht. Anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lieferte das 1,4-Bis(benzyliminomethyl)benzol als braunen Feststoff;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.84 (s, 4H), 7.18–7.47 (m, 10H), 7.82 (s, 4H), 8.41 (s, 2H). Nach Lösen des Feststoffs in 50 mL MeOH wurde die Reaktionsmischung portionsweise mit  $\text{NaBH}_4$  (3.80 g, 0.10 mol) versetzt und unter Rühren 8 h unter Rückfluß gekocht, bevor bei Raumtemperatur konz. Salzsäure zugegeben wurde ( $\text{pH} < 2$ ). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $4 \times 30$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5proz. wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ( $2 \times 60$  mL) und  $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL) gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 1,4-Bis(benzyliminomethyl)benzol (4.00 g) als farblosen Feststoff;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.80 (s, 4H), 3.81 (s, 4H), 7.15–7.45 (m, 14H). Davon wurde ein Aliquot (2.00 g, 0.006 mol) in 30 mL Methanol gelöst, mit konz. Salzsäure versetzt ( $\text{pH} < 2$ ) und 1 h gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene farblose Feststoff wurde in 30 mL Aceton aufgenommen und solange mit einer wäßrigen Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt, bis er sich vollständig aufgelöst hatte. Nach Abdampfen des Acetons wurden farblose Kristalle von  $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$  erhalten, die abfiltriert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und an der Luft getrocknet wurden (3.50 g, 90% Ausb.); Schmp. 238°C (Zers.); Positiv-Ionen-FAB-MS:  $m/z$  463  $[M - \text{PF}_6]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 4.24 (s, 4H), 4.25 (s, 4H), 7.45–7.51 (m, 10H), 7.52 (s, 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 51.6, 52.4, 129.9, 130.6, 131.0, 131.2, 131.6, 132.9.

Eingegangen am 15. Mai 1995 [Z 7990]

**Stichworte:** Kronenether · Molekulare Erkennung · Rotaxane · Selbstorganisation

- [1] P. R. Ashton, P. J. Campbell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1997–2001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 17.
- [2] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218, zit. Lit.
- [3] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{BPP34C10} \cdot (1\text{-H})_2][\text{PF}_6]_2$ : monoklin,  $a = 12.132(9)$ ,  $b = 18.378(7)$ ,  $c = 13.824(5)$  Å,  $V = 2977(2)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $Z = 2$  (der Komplex hat  $C_2$ -Symmetrie),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.36 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 15 \text{ cm}^{-1}$ , Siemens-P4/PC-Diffraktometer.  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop zu  $R_1 = 0.154$  ( $wR_2 = 0.398$ ) für 6773 unabhängige, beobachtete Reflexe  $[|F_o| > 4\sigma(|F_o|), 2\theta < 125^\circ]$  verfeinert. – Kristallstrukturanalyse von  $[(\text{BPP34C10})_2 \cdot (3\text{-H}_2)_2][\text{PF}_6]_4$ : monoklin,  $a = 18.101(4)$ ,  $b = 28.232(6)$ ,  $c = 27.525(6)$  Å,  $\beta = 99.71(3)^\circ$ ,  $V = 13865(5)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.17 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 12 \text{ cm}^{-1}$ , Siemens-P4/RA-Diffraktometer,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop zu  $R_1 = 0.154$  ( $wR_2 = 0.398$ ) für 6773 unabhängige, beobachtete Reflexe  $[|F_o| > 4\sigma(|F_o|), 2\theta < 110^\circ]$  verfeinert. – Kristallstrukturanalyse von  $[(\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{-H}_2][\text{PF}_6]_2$ : monoklin,  $a = 11.538(3)$ ,  $b = 29.293(7)$ ,  $c = 10.820(3)$  Å,  $\beta = 91.39(2)^\circ$ ,  $V = 3656(2)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 14 \text{ cm}^{-1}$ , Siemens-P4/PC-Diffraktometer,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop (Basis auf  $F^2$ ) zu  $R_1 = 0.087$  ( $wR_2 = 0.202$ ) für 2516 unabhängige, beobachtete Reflexe  $[|F_o| > 4\sigma(|F_o|)]$ ,

- 20 < 114°] verfeinert. – Weitere Einzelheiten zu allen drei Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [4] a) W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768–4774; b) M. C. Grossel, A. K. Cheetham, D. A. Hope, S. C. Weston, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6651–6661; c) S. Paliwal, G. Geib, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4497–4498.
- [5] a) D. B. Amabilino, I. W. Parsons, J. F. Stoddart, *Trends Polym. Sci. (Cambridge, UK)* **1994**, *2*, 146–152; b) H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843–945; c) H. W. Gibson, S. Lui, P. Lecavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 852–874.
- [6] Kristalle des 2:1-Komplexes wurden durch Dampfdiffusion von Diisopropylether in eine Acetonitrillösung von **DB24C8** und dem Bisammoniumsalz  $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$  (2:1-Zusammensetzung) erhalten.
- [7] Die Löslichkeit von  $1\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  beträgt ca. 8 mg in 10 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , während  $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nahezu unlöslich ist.
- [8] Die  $\Delta\delta$ -Werte (bezogen auf den unkomplexierten Kronenether) für die  $\text{C}_6\text{H}_4$ -,  $\alpha\text{-CH}_2$ -,  $\beta\text{-CH}_2$ -,  $\gamma\text{-CH}_2$ - und  $\delta\text{-CH}_2$ -Protonen von **BPP34C10** wurden aus dem in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[(1\text{-H})_2][\text{PF}_6]_2$  zu +0.18, –0.03, –0.12, –0.31 bzw. –0.43 ermittelt.
- [9] Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer äquimolaren Mischung von **BPP34C10** und  $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$  (3:1, v/v) werden  $\Delta\delta$ -Werte (bezogen auf das freie Salz) von –0.34 und –0.11 für die aromatischen bzw. benzyliischen Protonen der verbrückenden *p*-Xylylen-Einheit des  $[3\text{-H}_2]^{2+}$ -Dikations beobachtet.
- [10] Die  $\Delta\delta$ -Werte (bezogen auf den unkomplexierten Kronenether bzw. das freie Salz) für verschiedene Protonen, die aus dem in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$  (1:1, v/v) aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieser Probe bestimmt wurden, reichen von a) –0.05 bis –0.19 für Protonen aus **DB24C8** und von b) –0.67 bis +0.35 für Protonen aus  $3\text{-H}_2 \cdot 2\text{PF}_6$ .
- [11] FAB-MS wurde an einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer (3 kV Beschleunigungsspannung, Auflösung 1000) mit einem DS-Datensystem und einer Sun-Workstation zur Bearbeitung der Rohdaten durchgeführt. Zur Erzeugung des Atomstrahls diente eine angepaßte Sattelfeldquelle (Ion Tech Ltd.) bei ca. 8 keV und einem Röhrenstrom von ca. 2 mA. Der Primärstrahl wurde mit Krypton erzeugt, und die Proben wurden in einer auf einem Edelstahlprobenkopf aufgetragenen Schicht von wenig 3-Nitrobenzylalkohol gelöst. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Positiv-Ionen-Modus mit einer Scangeschwindigkeit von 30 s pro Zehnerpotenz *m/z*-Werte.
- [12] Die Doppelstrang-Einschlußkomplexe, die sich durch Hindurchfädeln zweier Ketten von Polyethylenglycol durch  $\gamma$ -Cyclodextrin bilden, sind eines der wenigen beschriebenen Beispiele dieser Makrocyclen enthaltenden Übermoleküle: A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature (London)* **1994**, *370*, 126–128. Die Bildung von Aggregaten molekularer Nano-Röhren aus  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrinen, die durch Diphenylhexatriene miteinander verbunden sind, wurde ebenfalls beschrieben: G. Li, L. B. McGown, *Science* **1994**, *264*, 249–251.

## ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{TiF}_2$ – ein vielseitiger Baustein zur Bildung von großen, löslichen Dimetallaggregaten\*\*

Feng-Quan Liu, Dietmar Stalke und Herbert W. Roesky\*

Professor Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet

Bereits 1826 beobachtete Berzelius die Bildung von Heteropolyanionen bei der Reaktion von Molybdaten mit Phosphaten und Arsenaten. Jedoch erst in den letzten zwei Jahrzehnten wurde diesem Forschungsgebiet eine erhöhte Aufmerksamkeit in Theorie und Praxis zuteil<sup>[1]</sup>. Organometall-Komplexe von Polyoxyanionen wurden beispielsweise von Day, Klemperer und Finke untersucht<sup>[2]</sup>.

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. F.-Q. Liu, Priv.-Doz. Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/393373

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung, dem BMBF und der Hoechst AG.

Neutrale Metallcluster mit bis zu 146 Metallatomen sind bereits strukturell untersucht worden<sup>[3]</sup>. Cluster dieser Größe wurden bislang nur mit einer Sorte Metallatomen charakterisiert. Uns sind keine Arbeiten bekannt, in denen Organometallfluoride zur Bildung von Dimetallclustern verwendet wurden. Vor kurzem haben wir die Synthese und Struktur von  $[\text{Cp}^*\text{Ti}_6\text{Na}_7\text{F}_{19}]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) beschrieben<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über die Herstellung und strukturelle Charakterisierung der beiden Dimetall-Riesencluster **1** und **2**, die in der Reaktion von



$[\text{Cp}^*\text{TiF}_3]$ <sup>[5,6]</sup> mit dem entsprechenden Alkali- bzw. Erdalkalimetall als Reduktionsmittel in THF (THF = Tetrahydrofuran) in Gegenwart von Quecksilber gebildet wurden.

Aus der filtrierten Reaktionslösung von **1** wurden nach dem Umkristallisieren in THF/Hexan grüne Einkristalle erhalten, die empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff sind. Überraschenderweise fiel während der Reaktion kein NaF aus. Während der Reduktion wurde DMPE (DMPE = 1,2-Bis(dimethylphosphano)ethan) zugegeben, um die niedrige Oxidationsstufe der Titanzentren zu stabilisieren. Wie erwartet enthält das Endprodukt wegen der besseren Donoreigenschaften der Fluoroliganden kein DMPE.

Die Struktur dieses Clusters wurde durch eine Tieftemperatur-Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt<sup>[7]</sup>. Zwölf ( $\text{Cp}^*\text{TiF}_2$ )-Gruppen umgeben zwei  $\text{TiF}_3$ - und achtzehn NaF-Moleküle nahezu vollständig (Abb. 1). Die zentrale anorgani-

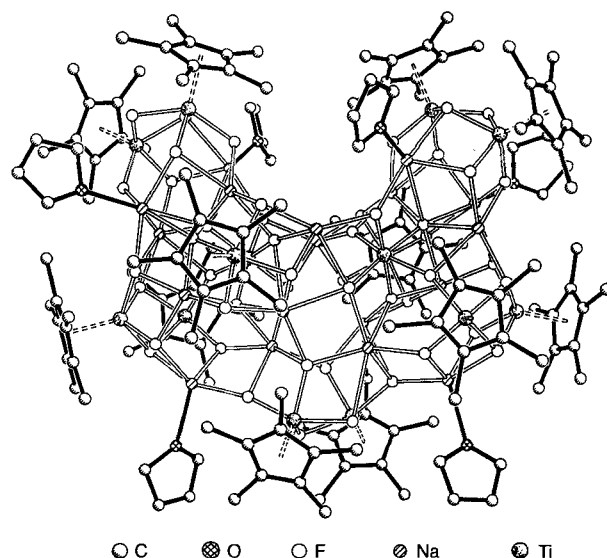


Abb. 1. Die Struktur von **1** im Kristall; die neun unkoordinierten THF-Solvensmoleküle sind der Übersicht halber nicht abgebildet. Durchschnittliche Bindungslängen [pm] und (Bereiche):  $\text{Cp}^*_{(\text{Zentrum})}\text{-Ti}$  202 (199–204), kurze  $\text{Ti-F}$  198 (195(1)–202(1)), lange  $\text{Ti-F}$  205 (202(1)–210(1)),  $\text{Na-F}$  232 (215(1)–291(2)).

sche  $[(\text{TiF}_3)_2(\text{NaF})_{18}]$ -Einheit ist mit einer Kohlenwasserstoffschicht aus zwölf ( $\text{Cp}^*\text{TiF}_2$ )-Einheiten und sechs natriumkoordinierten THF-Molekülen umhüllt. Dies gewährleistet eine – wenn auch geringe – Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen. Der mittlere  $\text{Ti-Cp}^*_{(\text{Zentrum})}$ -Abstand von 202 pm (im Bereich von 199 bis 204 pm) ist vergleichbar mit Literaturwerten<sup>[11]</sup>; dasselbe gilt für den mittleren  $\text{Na-O}_{(\text{thf})}$ -Abstand von 235 pm (226–242 pm)<sup>[12]</sup>.

Der nierenförmige anorganische Clusterkern besteht aus 14  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -, 18 Na- und 48 F-Atomen. 12 der 14 Ti-Atome sind näherungsweise quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei vier