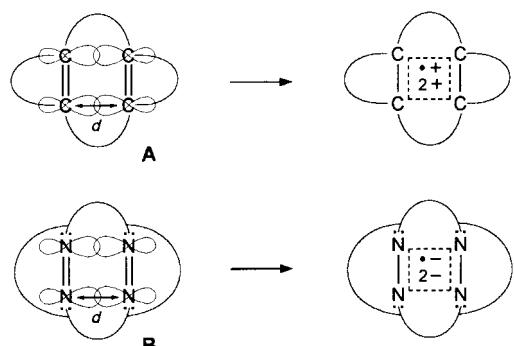


Zur Existenz nichtklassischer, cyclisch delokalisierte 4N/5e-Radikal anionen und 4N/6e-Dianionen – Ein- und Zweielektronen-Reduktion nahgeordneter, synperiplanarer Bis diazene**

Kai Exner, Dieter Hunkler, Georg Gescheidt* und Horst Prinzbach*

Professor Hans Fritz zum 70. Geburtstag gewidmet

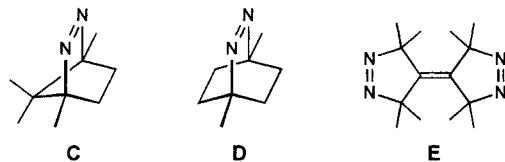
In rigid, nahgeordneten, synperiplanaren und „anti-Bredt“-geschützten Käfigdienien **A** ($d = 2.8\text{--}3.0\text{ \AA}$; Schema 1) sind die Voraussetzungen gegeben für die Ein- und Zweielektronen-Oxidation zu nichtklassischen, bindungstheoretisch ungewöhnlichen und erstaunlich stabilen 4C/3e-Radikal kationen und 4C/2e-Dikationen („ α -Bishomoaromatizität“).^[1] Eine Reduktion zu den entsprechenden 4C/5e-Radikal anionen und 4C/6e-Dianionen war bislang nicht möglich.^[2] Bei der Oxidation ähnlich nahgeordneter Bis diazene **B** ($d = 2.8\text{--}3.0\text{ \AA}$; Schema 1)^[3\text{--}6] werden Elektronen einem n_{π} -Orbital entzogen, die Through-space-Wechselwirkung zwischen den n_{π} -Orbitalen ist laut photoelektronenspektroskopischer Analyse nicht signifikant.^[3] Im folgenden



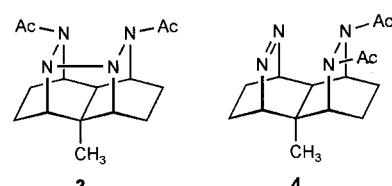
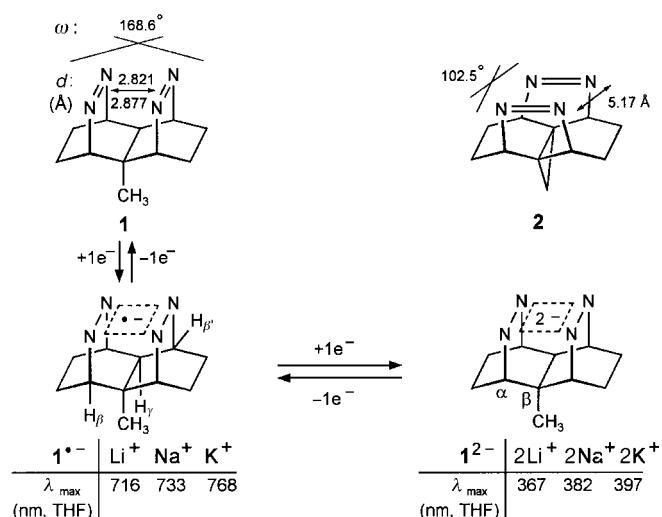
Schema 1. Ein- und Zweielektronen-Oxidation von Käfigdienien **A** zu 4C/3e-Radikal kationen und 4C/2e-Dikationen sowie Ein- und Zweielektronen-Reduktion ähnlich nahgeordneter Bis diazene **B** zu 4N/5e-Radikal anionen **B•-** und 4N/6e-Dianionen **B²⁻**.

wird an ersten Beispielen gezeigt, daß durch Ein- und Zweielektronen-Reduktion solcher Bis diazene neuartige, nichtklassische, cyclisch delokalisierte 4N/5e-Radikal anionen **B•-** und 4N/6e-Dianionen **B²⁻** von ungewöhnlicher Persistenz zugänglich sind.^[2] Über die vergleichsweise leichte Einelektronen-Reduktion cycloaliphatischer Monodiazene sind sy-

stematische Elektronenspinresonanz(ESR)-Untersuchungen publiziert.^[7, 8] Für die hier als Referenz interessierenden Ionen des Typs **C•-**, **D•-** und **E•-** wurden ¹⁴N-Hyperfeinkopp lungskonstanten von +0.8 bis +1.0 mT gemessen; das ungepaarte Elektron in **E•-** ist in einem der beiden Pyrazolinringe lokalisiert. Über eine signifikante Farbvertiefung und einen nachfolgenden weiteren Reduktionsschritt wurde nicht berichtet.^[7, 9]



Durch Photoanregung der Bis diazene **1** (Schema 2) und **5** (Schema 3) war trotz der günstigen d/ω -Parameter eine $[\text{N}_2 + \text{N}_2]$ -Cycloaddition nicht nachweisbar (es fand nur eine N_2 -Eliminierung statt), eine transanulare N-N-Bindungsbildung trat hingegen im Falle ihrer N -Oxide ein.^[3, 5] Werden standardmäßig^[7] die entgasten, wasserfreien THF-Lösungen von **1** und **5** (ca. $4 \times 10^{-2}\text{ M}$) bei Raumtemperatur mit frisch ausgehämmertem Li-Blech in Kontakt gebracht, so erfolgt momentan Reduktion zu den tiefgrünen Radikal anionen in $\text{Li}^+ \mathbf{1}^{\bullet-}$ und $\text{Li}^+ \mathbf{5}^{\bullet-}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 716$ bzw. 712 nm; innerhalb von Minuten schlägt die Farbe in das Rot (hoch verdünnt Goldgelb) der Dianionen in $(\text{Li}^+)_2 \mathbf{1}^{2-}$ und $(\text{Li}^+)_2 \mathbf{5}^{2-}$ ($\lambda_{\text{max}} = 367$ bzw. 396 nm) um. An der Luft hellen sich die roten Proben rasch über grün nach farblos auf; **1** bzw. **5** werden als Rückstände identifiziert. Der Zusatz von Acetanhydrid zu

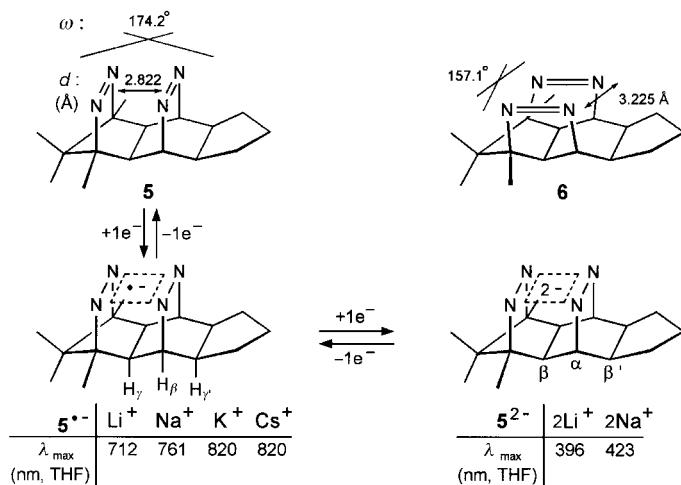


Schema 2. Reduktion des Bis diazene **1** zum tiefgrünen Radikal anion **1^{•-}** und weiter zum Dianion **1²⁻**. Der Zusatz von Acetanhydrid zu $(\text{Li}^+)_2 \mathbf{1}^{2-}$ liefert ein Gemisch aus **1** (11 %), **3** (37 %) und **4** (52 %). Die längstwellige UV/Vis-Absorption die des Radikal anions und die des Dianions sind signifikant vom Gegenion abhängig.

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. K. Exner, Dr. D. Hunkler
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Fax: (+49) 761-203-5987
E-mail: prinzbach@oca.chemie.uni-freiburg.de

Doz. Dr. G. Gescheidt
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+61) 267-3855

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert. Wir danken Dipl.-Chem. V. Peron und B. Geiser für technische Unterstützung.



Schema 3. Reduktion des Bis diazens **5** zum tiefgrünen Radikal anion **5^{•-}** und weiter zum Dianion **5²⁻**. Der Zusatz von Acetanhydrid zu $(\text{Li}^+)_2\text{5}^{\bullet-}$ liefert **7** (95%). Die längstwellige UV/Vis-Absorption des Radikal anions und die des Dianions sind signifikant vom Gegenion abhängig. $(\text{K}^+)_2\text{5}^{2-}$ fragmentiert bei 25 °C rasch zu dem nahezu quantitativ isolierten **8**.

$(\text{Li}^+)_2\text{1}^{\bullet-}$ liefert ein Gemisch aus **1** (11%), **3** (37%) und **4** (52%) und der zu $(\text{Li}^+)_2\text{5}^{2-}$ hauptsächlich **7** (95%).^[10] Radikal anionen und Dianionen mit Na^+ , K^+ und Cs^+ als Gegenionen wurden über den entsprechenden Metallspiegeln gebildet. Die längstwellige UV/Vis-Absorption aller dieser Radikal anionen und Dianionen (mit Ausnahme der von $\text{Na}^+\text{5}^{2-}$ sind diese zwischen –60 und +25 °C temperatur invariant) ist signifikant vom Gegenion abhängig; sie wird beim Übergang von $\text{Li}^+\text{5}^{\bullet-}$ zu $\text{K}^+\text{5}^{2-}$ um 108 nm und beim Übergang von $(\text{Li}^+)_2\text{1}^{\bullet-}$ zu $(\text{K}^+)_2\text{1}^{\bullet-}$ um 30 nm bathochrom verschoben, was im Einklang mit der abnehmenden Ionen assoziation ist. Die THF-Lösungen der Radikal anionen bleiben bei Raumtemperatur über Tage unverändert, die der Dianionen überstehen gar längeres Erhitzen auf 100 °C; nur $(\text{K}^+)_2\text{5}^{2-}$ fragmentiert bei 25 °C rasch zu dem nahezu quantitativ isolierten **8**^[10] und (wahrscheinlich) N_2 und N_2^{2-} . In Lösung synproportionieren **1** und $(\text{Li}^+)_2\text{1}^{\bullet-}$ zu $\text{Li}^+\text{1}^{\bullet-}$.

Für die Formulierung der grünen Radikal anionen als **1^{•-}** und **5^{•-}** mit fünf in der Ebene der vier N-Zentren cyclisch delokalisierten Elektronen (4N/5e) sind neben der tiefen Farbigkeit die ESR-Analysen maßgebend. Hierzu wurden entgaste Lösungen von **1** und **5** im Temperaturbereich von –70 bis +25 °C nur kurzzeitig reduziert (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) und, noch möglichst frei von Dianionen, vermessen. Die diversen durch ENDOR- und TRIPLE-Messungen bestimmten^[11] ^1H -Hyperfeinkopplungen sind für die gut aufgelösten Spektren von $\text{K}^+\text{1}^{\bullet-}$ und $\text{K}^+\text{5}^{\bullet-}$ (Abb. 1, oben) in Tabelle 1 wiedergegeben. Wesentlich für die Unterscheidung von lokalisierten Strukturen ist, daß die Symmetrie der neutralen Vorstufen auf der Zeitskala der Hyperfeinkopplungsmessungen erhalten

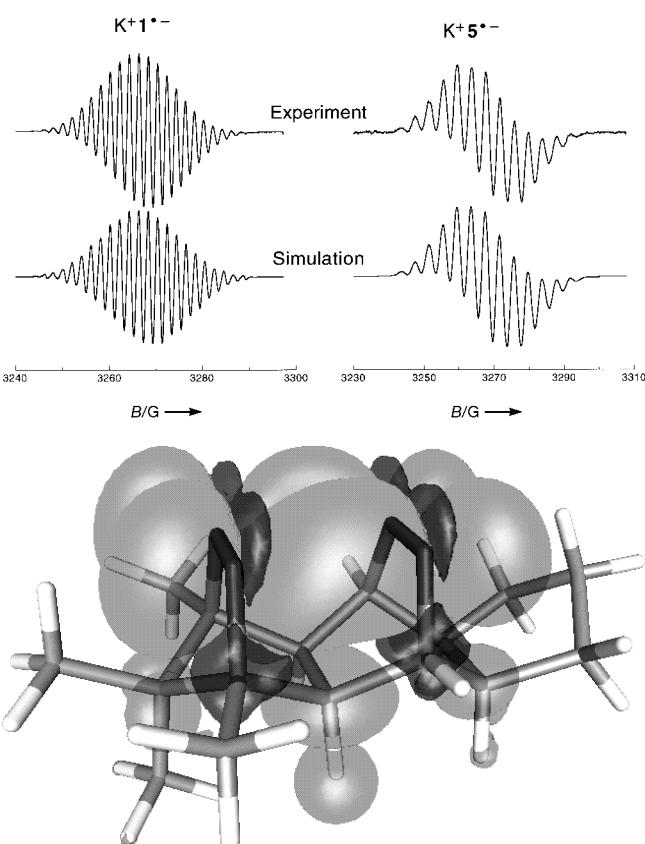


Abb. 1. ESR-Spektren (in 1,2-Dimethoxyethan, –40 °C) von $\text{K}^+\text{1}^{\bullet-}$ und $\text{K}^+\text{5}^{\bullet-}$ (oben) sowie die berechnete Spindichteverteilung für **5^{•-}** (unten).

Tabelle 1. Hyperfeinkopplungskonstanten [mT] und g-Faktoren von $\text{K}^+\text{1}^{\bullet-}$ und $\text{K}^+\text{5}^{\bullet-}$.

$\text{K}^+\text{1}^{\bullet-}$	$\text{K}^+\text{5}^{\bullet-}$
+ 0.625 (1H _y)	+ 0.842 (2H _y)
+ 0.420 (2N)	+ 0.430 (2N)
+ 0.396 (2N)	+ 0.340 (2N)
+ 0.189 (2H)	+ 0.098
+ 0.168 (2H)	+ 0.066
– 0.016	– 0.021
$g = 2.0042$	$g = 2.0039$

bleibt und die durch Simulation gesicherten, paarweise vergleichbaren ^{14}N -Kopplungen mit 0.420/0.396 mT für $\text{K}^+\text{1}^{\bullet-}$ und 0.430/0.340 mT für $\text{K}^+\text{5}^{\bullet-}$ nur etwa halb so groß sind wie die der Referenzionen **C^{•-}–E^{•-}**^[7] – die Delokalisierung von Ladung und Spin ist über beide Diazeneinheiten recht gleichmäßig. Die Übereinstimmung mit Rechnungen auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau^[12, 13] ist mit ^{14}N -Hyperfeinkopplungskonstanten von 0.434/0.384 mT für **1^{•-}** und 0.453/0.346 mT für **5^{•-}** hervorragend.^[14] Die ungewöhnlich großen Hyperfeinkopplungskonstanten der γ -Protonen von 0.625 bzw. 0.842 mT finden eine Erklärung in den berechneten Spindichteverteilungen (für **5^{•-}** in Abb. 1, unten, gezeigt) und können als Indiz für eine relativ hohe Spindichte zwischen den Diazeneinheiten gewertet werden.^[7d, 9]

Mit den roten Lösungen (ca. 4×10^{-2} M) der in $[\text{D}_8]\text{THF}$ erschöpfend über Li reduzierten Proben von **1** und **5** werden bei Raumtemperatur hochauflöste ^1H - und ^{13}C -NMR

Spektren erhalten; die Zuordnungen (Abb. 2) sind durch NOE-Experimente und selektive $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Entkopplungsexperimente gesichert. Im Einklang mit den C_s -symmetrischen

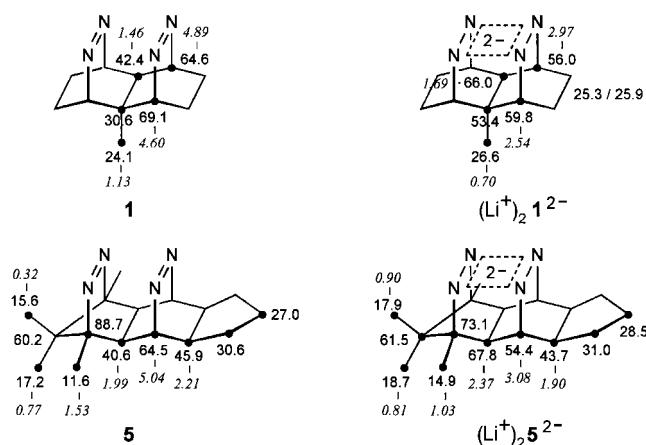


Abb. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Zuordnungen ($[\text{D}_8]\text{THF}$) für **1**, **5**, $(\text{Li}^+)_2\mathbf{1}^{2-}$ und $(\text{Li}^+)_2\mathbf{5}^{2-}$.

Konfigurationen der delokalisierten Elektronensysteme in $(\text{Li}^+)_2\mathbf{1}^{2-}$ und $(\text{Li}^+)_2\mathbf{5}^{2-}$ sind die Hochfeldverschiebungen der α -H- (α - ^{13}C) Signale etwa gleich groß ($\Delta\delta = -1.92/-2.06$ ($-8.6/-9.3$) für $(\text{Li}^+)_2\mathbf{1}^{2-}$; $\Delta\delta = -1.96$ ($-10.1/-15.6$) für $(\text{Li}^+)_2\mathbf{5}^{2-}$); auch die beträchtlichen Tieffeldverschiebungen der ^1H - (^{13}C) Signale der von beiden N_2 -Brücken flankierten β -Protonen (β -C-Atome) ($\Delta\delta = +0.23$ ($+23.6/+22.8$) für $(\text{Li}^+)_2\mathbf{1}^{2-}$; $\Delta\delta = +0.38$ ($+27.2$) für $(\text{Li}^+)_2\mathbf{5}^{2-}$) sind jeweils von ähnlicher Größenordnung.

Die B3LYP/6-31G*-Rechnungen für das Bisdiazen **5**^[12, 13] reproduzieren sehr gut die Röntgenstrukturdaten^[5] und bestätigen für die (jeweils gegenionenfreien) Ionen **5**²⁻ und **5**²⁻ den energetischen Vorteil der cyclischen Konjugation bei gegenüber **5** plausibler Verlängerung ($+0.063$ ($+0.051$) bzw. $+0.132$ ($+0.120$) Å) der vicinalen bzw. Verkürzung (-0.141 bzw. -0.228 Å) der transanularen N-N-Abstände (Abb. 3).

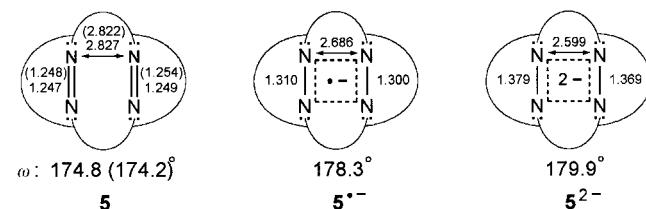


Abb. 3. B3LYP/6-31G*-Strukturdaten für **5** (Kristallstrukturdaten in Klammern), **5**²⁻ und **5**²⁻.

Die thermodynamischen Eigenschaften dieser neuartigen Klasse σ -bishomoaromatischer Dianionen **B**²⁻^[15] die Abhängigkeit der cyclischen Konjugation von Strukturparametern (d , ω), die Strukturdetails im Festkörper in Abhängigkeit von den Gegenionen sowie die Bildung gegenionenfreier Ionen in der Gasphase sind zentrale Aspekte zukünftiger (unter anderem cyclovoltammetrischer) Untersuchungen. Erste Grenzen sind abgesteckt:^[16] Bei der Reduktion des gegenüber **1** vergleichsweise mobilen und sehr viel weniger nahgeordneten Bisdiazens **2**, wie auch des sich von **5** wenig unterscheidenden N_2/N_2 -Metatheseisomers **6**, werden tieffarbige Ionen nicht beobachtet.

eingegangen am 16. Februar 1998 [Z11481]

Stichwörter: Aromatizität • Azoverbindungen • Dianionen • Radikalionen • Through-space-Wechselwirkungen

- [1] H. Prinzbach, G. Gescheidt, H.-D. Martin, R. Herges, J. Heinze, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 673; H.-D. Martin, B. Mayer, J. Weber, H. Prinzbach, *Liebigs Ann.* **1995**, 2019; K. Weber, G. Lutz, L. Knothe, J. Mortensen, J. Heinze, H. Prinzbach, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 1991; A. Trifunac, D. Werst, R. Herges, H. Neumann, H. Prinzbach, M. Etzkorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9444; G. Gescheidt, H. Prinzbach, A. D. Davies, R. Herges, *Acta Chem. Scand.* **1997**, 51, 174.
- [2] K. Exner, Dissertation, Universität Freiburg, **1998**.
- [3] H. Prinzbach, G. Fischer, G. Rihs, G. Sedelmeier, E. Heilbronner, Z.-z. Yang, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 1251; siehe W. Marterer, H. Prinzbach, G. Rihs, J. Wirz, J. Lecoultr, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1937. Erste Hinweise (Cyclovoltammetrie, ESR, B3LYP/6-31G*-Rechnungen) liegen vor, daß nach „Schutz“ aller vier N-Zentren in Form des Tetra-N-oxids die Oxidation zum räumlich delokalisierten π -Radikalkation erfolgt:^[2] siehe M. L. Greer, H. Sarker, M. E. Mendicino, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10460.
- [4] N. Bahr, E. Beckmann, K. Mathauer, D. Hunkler, M. Keller, H. Prinzbach, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, 146, 429; E. Beckmann, N. Bahr, H. Prinzbach, G. Rihs, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1125.
- [5] K. Exner, D. Hochstrate, M. Keller, F.-G. Klärner, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2256; K. Exner, H. Prinzbach, *Chem. Commun.* **1998**, 749.
- [6] O. Cullmann, M. Vögtle, F. Stelzer, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 38, 2303.
- [7] a) U. Krynick, F. Gerson, N. Wiberg, M. Weith, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 755; b) C. H. Ess, F. Gerson, W. Adam, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 335; s. c) F. Gerson, A. Lamprecht, M. Scholz, H. Troxler, *ibid.* **1996**, 79, 307; d) F. Gerson, C. Sahin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1127.
- [8] R. Sustmann, R. Sauer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 1248; G. Gescheidt, A. Lamprecht, C. Rüchardt, M. Schmitt, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 351.
- [9] Für das aus einem Monodiazen, einer Vorstufe von **5**,^[5] gebildete Radikal anion (gelbstichige Lösung in THF) wurden im UV-Spektrum das längstwellige Maximum bei 380 nm und im ESR-Spektrum eine H_2 -Hyperfeinkopplung von 0.38 mT gemessen.^[2]
- [10] Die Strukturdetails sind durch spektroskopische Daten (IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, MS) gesichert.
- [11] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, New York, **1988**. Wegen der geringen Empfindlichkeit der ENDOR-Methode für „kleine“ ^{14}N -Hyperfeinkopplungen konnten diese nicht detektiert werden (^{14}N -Hyperfeinkopplung des Radikal anions von Azobenzol: 0.5 mT): U. Buser, C. H. Ess, F. Gerson, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, 721. Die Konstanten für die Kopplung mit den Metallionen als Maß für die Ionenpaarassoziation konnten noch nicht bestimmt werden.
- [12] Alle Rechnungen wurden mit dem Gaussian-94-Programm durchgeführt: Gaussian 94 (Revision E.2), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**. – B3LYP: A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Chem. B* **1988**, 37, 785. Nach unserer Erfahrung mit der Modellierung der $[\text{N}_2 + \text{N}_2^-]$ -Reaktionskoordinate liefern B3LYP/6-31G*-Rechnungen für kurze

N_2/N_2^+ -Abstände wie in **1**[–] und **5**[–] zuverlässige Werte.^[2] Die für Systeme mit größeren Abständen zwischen den Doppelbindungssystemen wie **2** ($d=5.17\text{ \AA}$) postulierte cyclische Delokalisierung beruht auf der inhärenten Schwäche der Methode hinsichtlich der Lokalisierung von Spin und Ladung.^[13]

- [13] T. Bally, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem.* **1997**, *201*, 7923.
- [14] R. Batra, B. Giese, M. Spichty, G. Gescheidt, K. N. Houk, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18371.
- [15] Übersichten zur Homokonjugation (Homoaromatizität) in Carbanionen: L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1978**, *190*, 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 106; G. R. Stevenson in *Molecular Structure and Energetics* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, New York, **1986**, S. 57; *Aromaticity and Antiaromaticity* (Hrsg.: V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin), Wiley, New York, **1994**, S. 243. Zur „Aromatizität“ in anorganischen Ringen: P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669, zit. Lit.
- [16] In einem strukturell dem Bisdiazen **5** sehr ähnlichen En-Diazen,^[17] das statt einer N-N- eine C-C-Doppelbindung aufweist, bleibt nach Einelektronen-Reduktion die Spindichte ρ sehr viel stärker im Diazenteil lokalisiert (laut Rechnung:^[12] $\rho(N=N)=0.765$; $\rho(C=C)=0.168$; ^{14}N -Hyperfeinkopplungskonstante $0.71/0.77\text{ mT}$).^[2]
- [17] W. Berning, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1455.

Supramolekulare Gänseblümchenketten durch Selbstorganisation**

Peter R. Ashton, Ian W. Parsons, Francisco M. Raymo, J. Fraser Stoddart,* Andrew J. P. White, David J. Williams und Reinhard Wolf

Das Design und die Synthese supramolekularer Polymere^[1] gehört gegenwärtig zu den bedeutendsten Zielen der supramolekularen Chemie.^[2] Hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Metallkoordination wurden erfolgreich^[1] für die Selbstorganisation^[3] supramolekularer Polymere sowohl in Lösung als auch im festen Zustand genutzt. Ein von uns entwickeltes Konzept zur Selbstorganisation supramolekularer Polymere (Abb. 1) beruht auf der Selbstkomplementarität von Monomeren, die eine π -elektronenreiche, makrocyclische Kopfgruppe und eine π -elektronenarme, acyclische Schwanzgruppe aufweisen. Diese können nicht intramolekular miteinander wechselwirken.^[4] Cyclische und/oder lineare Oligomere organisieren sich in Lösung spontan durch Insertion des Schwanzstücks eines Monomers

[*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. F. M. Raymo
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095–1569 (USA)
Fax: (+1) 310-206-1843
E-Mail: stoddart@chem.ucla.edu

P. R. Ashton, Dr. I. W. Parsons, Dr. R. Wolf
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham, B15 2TT (Großbritannien)

Dr. A. J. P. White, Prof. D. J. Williams
Department of Chemistry, Imperial College
South Kensington, London, SW7 2AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde in Großbritannien vom Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.

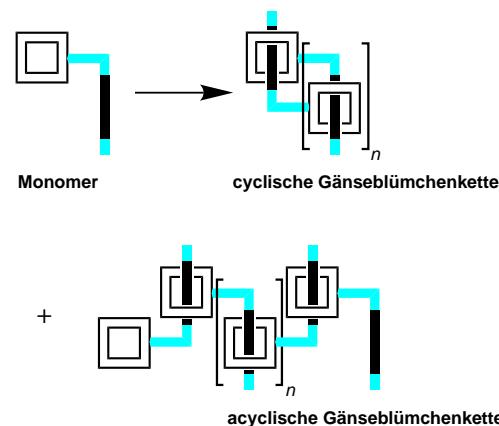


Abb. 1. Cyclische und acyclische Gänseblümchenketten, die durch eine selbstkomplementäre Monomereinheit gebildet werden können.

in den Hohlraum des Kopfteils eines anderen. Die für diesen Erkennungsprozeß verantwortlichen Triebkräfte sind C-H…O-Wasserstoffbrückenbindungen, unterstützt durch π - π -Stackingwechselwirkungen zwischen komplementären π -elektronenarmen und -reichen Erkennungsstellen. Hier berichten wir über a) die Synthese von vier selbstkomplementären Monomeren, b) spektroskopische Beweise für deren Selbstorganisation unter Bildung supramolekularer Oligomere in Lösung und c) die Struktur eines cyclischen, homodimeren Moleküllaggregats im Kristall, das bei der Kristallisation eines Monomers aus der Lösung gebildet wird.

Die vier Monomere **6**·2PF₆–**9**·2PF₆ (Abb. 2) wurden gemäß Schema 1 synthetisiert.^[5] Die Reaktion von *N*-Methyl-4,4'-pyridylpyridiniumhexafluorophosphat mit dem ma-

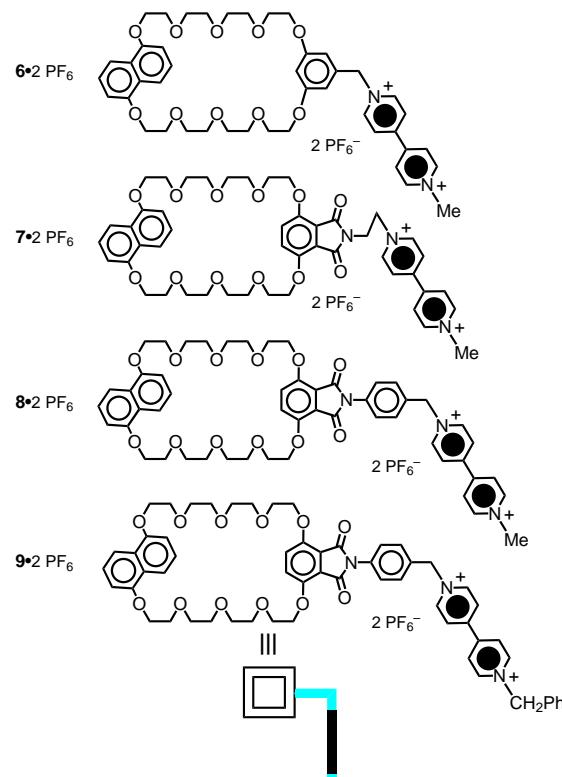


Abb. 2. Die selbstkomplementären Monomere **6**·2PF₆–**9**·2PF₆.