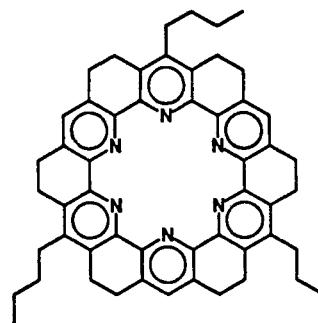


- E. J. Schweiger, T. Kumazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4866; K. C. Nicolaou, Y. Ogawa, G. Zuccarello, H. Kataoka, *ibid.* **1988**, *110*, 7247.
- [5] Für eine Auswahl synthetischer Endiin-Verbindungen siehe a) P. Magnus, S. M. Fortt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 554; b) A. G. Myers, P. M. Harrington, E. Y. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 694; c) P. A. Wender, C. K. Zercher, *ibid.* **1991**, *113*, 2311; d) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, S. V. Wendeborn, C.-K. Hwang, *ibid.* **1991**, *113*, 3106; e) T. Doi, T. Takahashi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3465; f) J. N. Haseltine, M. P. Cabal, N. B. Mantlo, N. Iwasawa, D. S. Yamashita, R. S. Coleman, S. J. Danishefsky, G. K. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3850; g) M. Hirama, K. Fujiwara, K. Shigematsu, Y. Fukazawa, *ibid.* **1989**, *111*, 4120; h) J. A. Porco, Jr., F. J. Schoenen, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *ibid.* **1990**, *112*, 7410.
- [6] K. C. Nicolaou, R. D. Groneberg, T. Miyazaki, N. A. Stylianides, T. J. Schultz, W. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8193.
- [7] Eine Übersicht über die Trichloracetatimidat-Glycosylierung gibt R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 212.
- [8] Für die Synthese von **3** siehe K. C. Nicolaou, E. P. Schreiner, W. Stahl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 585; K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, A. L. Smith, S. V. Wendeborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7416; K. C. Nicolaou, A. L. Smith, S. V. Wendeborn, C.-K. Hwang, *ibid.* **1991**, *113*, 3106.
- [9]  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 340 K,  $\delta$ (A-1-Proton));  $[\alpha]_D^{23}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ : **9**: 4.47 (d,  $J = 6.3$  Hz); + 82.1 ( $c = 0.36$ ); **12**: 4.47 (d,  $J = 6.3$  Hz); - 77.1 ( $c = 0.28$ ). Für die als Nebenprodukt gebildeten  $\alpha$ -Anomere gelten folgende  $\delta$ (A-1-Proton)- und  $[\alpha]_D^{23}$ -Werte: 5.10, + 60.5 ( $c = 0.35$ ) (Anomer von **9**); 5.08, - 79.6 ( $c = 0.35$ ) (Anomer von **12**). Den Isomeren mit positiven Drehwerten (d.h. **9** und dessen Anomer) wurde vorläufig (und vorsichtig!) die absolute Konfiguration von Dynemicin A **2** zugeordnet, da dieses ebenfalls einen positiven Drehwert aufweist. An einer Bestätigung dieser Zuordnungen auf andere Art wird gearbeitet.
- [10] Molt-4-T-Zellen-Leukämie:  $IC_{50} \approx 1 \times 10^{-10}$  M für **5** und  $1 \times 10^{-9}$  M für **4**; UCLA-P-3-Lungencarcinom:  $IC_{50} \approx 1.6 \times 10^{-7}$  M für **5** und  $7.8 \times 10^{-8}$  M für **4**. Wir danken Dr. W. Wrasidlo vom Scripps Research Institute für diese Untersuchungen.

analysen von Torand-Komplexen. Diese Untersuchungen bestätigen die nahezu planare Struktur von **1** und zeigen, daß **1** die gestaffelte Konformation bevorzugt.

Torand **1** bildet 1:1-Komplexe mit  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$ , die alle als Pikrat charakterisiert werden konnten<sup>[1a, c]</sup>. Hier werden die Kristallstrukturen der Pikrate des Kalium- (**1**· $\text{K}^+$ ) und Rubidiumkomplexes (**1**· $\text{Rb}^+$ ) beschrieben; in der nachfolgenden Zuschrift die eines Pikratis eines 2:2-Lithiumkomplexes. In diesen Komplexen sind vor



allem die genaue Koordinationssphäre des Kations sowie die Konformation des makrocyclischen Liganden von Interesse. Um destabilisierende Wechselwirkungen aufgrund eclipsischer Konformation der sechs Ethylenbrücken zu vermeiden, wie sie bei einer vollständig planaren Struktur von **1** zu erwarten wären, sollten die Pyridinringe gegeneinander verdreht sein. Die sich daraus ergebenden Konformationen lassen sich durch die acht möglichen Kombinationen<sup>[6]</sup> der sechs N-C-C-N-Torsionswinkel im inneren 18gliedrigen Ring unterscheiden: (+ + + + + +), (+ + + + + -), (+ + + + - -), (+ + + - - -), (+ + - + + -), (+ + - + - -), (+ - + - + -). Die Röntgenstrukturanalysen von **1**· $\text{K}^+$  und **1**· $\text{Rb}^+$  zeigen, daß die Liganden in beiden Komplexen in der gleichen Konformation (+ + + + -) vorliegen, in der die sechs Stickstoffatome jeweils gestaffelt ober- und unterhalb der besten Ebene des Makrocyclus liegen.

Modellstudien mit Toranden<sup>[7]</sup> zeigten, daß Metall-Ionen mit Radien zwischen 1.4–1.5 Å in den Hohlraum der besten Ringebene gebunden werden können.  $\text{K}^+$ , dessen Radius für Koordinationszahlen von sechs bis neun zwischen 1.38–1.55 Å liegt<sup>[8]</sup>, sollte daher am genauesten passen. Die Röntgenstrukturanalyse von **1**· $\text{K}^+$  (Abb. 1) zeigt, daß sich das Kalium-Ion nur 0.21 Å außerhalb der besten Ringebene befindet und an alle sechs Stickstoffatome des Makrocyclus ungefähr gleich stark gebunden ist (K-N-Abstand 2.73–2.85 Å, durchschnittlich 2.77 Å). Ein Sauerstoffatom aus einer der Nitrogruppen des Pikrat-Ions ist die siebte Koordinationsstelle (K-O-Abstand 2.85 Å). Das Phenoxy-Sauerstoffatom ist zwischen den Positionen O90A und O90B (Abb. 1) mit einem Besetzungsgrad von 61:39 fehlgeordnet. In der Position O90A hat dieses Sauerstoffatom den nächstkürzeren Kontakt zum Kalium-Ion (3.40 Å). Den kürzesten intermolekularen K-O-Kontakt (3.72 Å) stellt ein Sauerstoffatom aus der Nitrogruppe eines benachbarten Pikrat-Ions her. Die Beiträge der sechs N-C-C-N-Torsionswinkel des Kaliumkomplexes **1**· $\text{K}^+$  liegen zwischen 14 und 18°. Der zentrale 18gliedrige Ring weist daher nicht die  $D_{3h}$ -Symmetrie vieler ([18]Krone-6)-Komplexe auf<sup>[3d]</sup>. Diese Symmetrieverniedrigung könnte durch die axiale Koordination des Pikrat-Ions verursacht sein, dessen kürzester Abstand zu einer Pyridin-Einheit (N13···N91) 3.29 Å beträgt. Der Winkel zwischen den Ebenen des Pikrat-Phenylrings und des Pyridinrings beträgt 22.2°.

## Bevorzugung einer Ligandkonformation in Torand-Komplexen von Kalium- und Rubidumpikrat\*\*

Von Thomas W. Bell\*, Peter J. Cragg, Michael G. B. Drew, Albert Firestone und Daw-Iong A. Kwok\*

Toranden<sup>[1, 2]</sup> sind ungewöhnliche Wirtverbindungen für kationische Gäste und kleinere Wasserstoffbrückendonoren. Sie unterscheiden sich von anderen makrocyclischen Rezeptoren, wie Kronenether<sup>[3]</sup>, Cryptanden<sup>[4]</sup> und Sphäranden<sup>[5]</sup>, dadurch, daß sie ausschließlich aus kleineren kondensierten Ringsystemen aufgebaut sind. Der Torand **1**<sup>[1]</sup> ist ein ungewöhnlicher, planarer, hoch präorganisierter Ligand, der, vor allem im Vergleich mit anderen nicht einschließenden Liganden, mit Alkalimetallen außergewöhnlich stabile 1:1-Komplexe bildet<sup>[1a]</sup>. Trotz seiner Bindungsstärke und Präorganisation ist die Größenselektivität des Toranden **1** gegenüber Alkalimetallen nur gering. Zur Erklärung dieses offensichtlichen Widerspruchs sind detaillierte strukturelle und thermodynamische Untersuchungen erforderlich. Wir beschreiben nun die Ergebnisse der ersten Röntgenstruktur-

[\*] Prof. T. W. Bell, Dr. P. J. Cragg, Dr. A. Firestone, Dr. D.-I. A. Kwok  
Department of Chemistry, State University of New York  
Stony Brook, New York 11794–3400 (USA)

Dr. M. G. B. Drew  
Department of Chemistry, The University  
Whiteknights, GB-Reading RG6 2AD (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den US National Institutes of Health (GM 32937) gefördert. Die Röntgendiffraktometer wurden mit Fördermitteln des britischen Science and Engineering Research Council und den US National Institutes of Health (Grant 1 S10 RR 0058901) erworben. Diese Arbeit wurde außerdem durch ein NATO-Stipendium für internationale wissenschaftliche Zusammenarbeit gefördert.

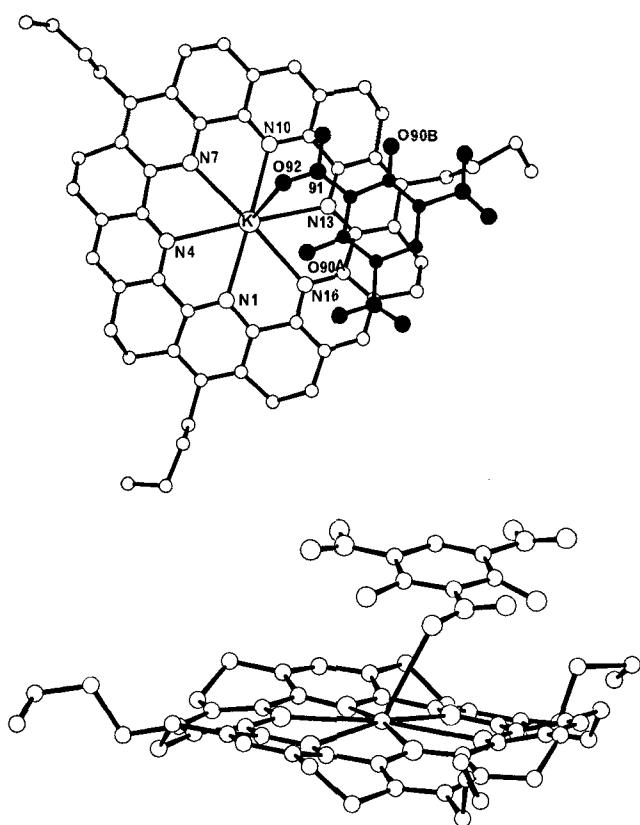


Abb. 1. Struktur von  $\mathbf{1} \cdot \text{K}^+(\text{Pikrat}^-)$  im Kristall (H-Atome weggelassen, Pikrat-Atome schwarz). Oben: Blick senkrecht zur mittleren Ringebene von  $\mathbf{1}$ . Unten: Seitenansicht. Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: K-N1 2.728(5), K-N4 2.850(5), K-N7 2.753(7), K-N10 2.738(5), K-N13 2.781(6), K-N16 2.792(6), K-O90A 3.469(9), K-O92 2.836(6); N1-K-N4 59.7(2), N4-K-N7 58.4(2), N7-K-N10 61.0(2), N10-K-N13 61.1(2), N13-K-N16 59.0(2), N16-K-N1 59.9(2), O92-K-N10 71.8(2), O92-K-N13 75.8(2); N1-C-C-N4 16(1), N4-C-C-N7 -14(1), N7-C-C-N10 17(1), N10-C-C-N13 -18(1), N13-C-C-N16 18(1), N16-C-C-N1 -17(1).

Die Kristallstruktur des Rubidiumkomplexes  $\mathbf{1} \cdot \text{Rb}^+$  (Abb. 2) unterscheidet sich von der des Kaliumkomplexes  $\mathbf{1} \cdot \text{K}^+$  durch die achtfache Koordination des Rubidium-Ions und dessen größeren Abstand von der besten Ringebene ( $1.06 \text{ \AA}$ ). Die sechs Rb-N-Abstände liegen zwischen  $2.93$  und  $3.06 \text{ \AA}$  (durchschnittlich  $2.98 \text{ \AA}$ ). Das Rubidium-Ion scheint um  $0.21 \text{ \AA}$  größer als das Kalium-Ion zu sein, was auch mit Shannons Ionenradien übereinstimmt ( $1.46 \text{ \AA}$  für siebenfach koordiniertes  $\text{K}^+$  und  $1.61 \text{ \AA}$  für achtfach koordiniertes  $\text{Rb}^+$ )<sup>[8]</sup>. Das Pikrat-Ion wirkt im Rubidiumkomplex als zweizähniger Ligand, wobei die Rb-O-Bindungen  $0.21$  –  $0.24 \text{ \AA}$  länger als die K-O-Bindungen sind. Wegen des größeren Radius des Metall-Ions sind auch die Torsionswinkel des Toranden größer als im entsprechenden Kaliumkomplex. Durch die längeren Sauerstoffkontakte vergrößert sich auch der Abstand des Pikrat-Ions von der nächstgelegenen Pyridin-Einheit (kürzester Abstand: C83···C40,  $3.49 \text{ \AA}$ ; Winkel zwischen Pyridin- und Pikrat-Ringebeben:  $4.6^\circ$ ).

Im Rubidiumkomplex ergibt sich aufgrund des größeren Abstands des Metall-Ions von der Torandenebene und der vergrößerten Torsionswinkel eine alternierende Orientierung der Pyridinringe gegenüber dem Metall-Ion.  $\text{Rb}^+$  liegt in einer Ebene mit drei Pyridinringen (*para*-C-N-Rb<sup>+</sup>-Winkel =  $172^\circ$ ), jedoch beträchtlich außerhalb der Ebene der drei übrigen Pyridinringe (*para*-C-N-Rb<sup>+</sup>-Winkel =  $145^\circ$ ). Da Wechselwirkungen zwischen Liganden und Alkalimetall-Ionen überwiegend elektrostatischer Natur sind<sup>[10]</sup>, sollte die veränderte Anordnung der Pyridindipole drei der sechs Pyridinkontakte schwächen. Trotz der Änderung der Ko-

dination des Metalls an den Makrocyclus von hexagonal-planar ( $\mathbf{1} \cdot \text{K}^+$ ) zu hexagonal-pyramidal ( $\mathbf{1} \cdot \text{Rb}^+$ ) bleibt bemerkenswerterweise die Konformation des Makrocyclus erhalten. Die N-C-C-N-Torsionswinkel verkleinern sich durchschnittlich nur um  $4^\circ$ , was darauf hindeutet, daß die (+ + - - -)-Konformation bevorzugt wird. Diese Vermutung wird auch durch erste Ergebnisse aus Moleküldynamik-Rechnungen gestützt. Auch in  $([\text{18}]\text{Krone-6}) \cdot \text{KNCS}$ <sup>[11]</sup> und

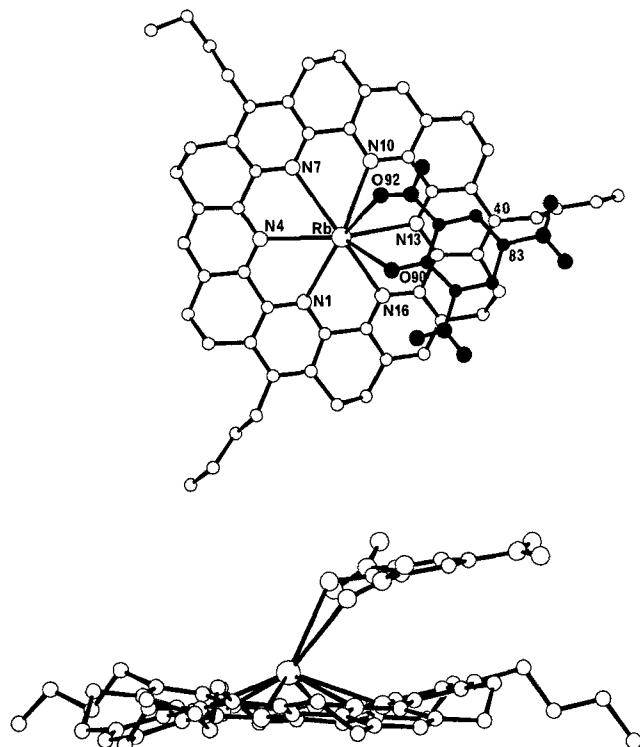


Abb. 2. Struktur von  $\mathbf{1} \cdot \text{Rb}^+(\text{Pikrat}^-)$  im Kristall (H-Atome weggelassen, Pikrat-Atome schwarz). Oben: Blick senkrecht zur mittleren Ringebene von  $\mathbf{1}$ . Unten: Seitenansicht. Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Rb-N1 3.009(8), Rb-N4 3.006(8), Rb-N7 3.061(8), Rb-N10 2.954(8), Rb-N13 2.948(7), Rb-N16 2.926(8), Rb-O90 3.06(1), Rb-O92 3.09(1); N1-Rb-N4 55.0(2), N4-Rb-N7 55.1(2), N7-Rb-N10 55.0(2), N10-Rb-N13 56.1(2), N13-Rb-N16 57.0(2), N16-Rb-N1 56.1(2), O90-Rb-N13 80.0(2), O90-Rb-N16 80.1(2); O92-Rb-N10 62.9(2), O92-Rb-N13 78.6(2), N1-C-C-N4 -22(1), N4-C-C-N7 21(1), N7-C-C-N10 -18(1), N10-C-C-N13 19(1), N13-C-C-N16 -19(1), N16-C-C-N1 22(1).

$([\text{18}]\text{Krone-6})_2 \cdot (\text{RbNCS})_2$ <sup>[11a, 12]</sup> unterscheiden sich die durchschnittlichen O-C-C-O-Torsionswinkel nur um  $4^\circ$ , in  $(\text{Dibenzo}[18]\text{Krone-6}) \cdot \text{KNCS}$  und  $(\text{Dibenzo}[18]\text{Krone-6}) \cdot \text{RbNCS}$  werden allerdings erheblich größere Konformationsunterschiede beobachtet<sup>[13]</sup>. Die Koordinationszahlen und -geometrien des Kalium- und Rubidium-Ions müssen sich offenbar den räumlichen Anforderungen des Toranden  $\mathbf{1}$  anpassen, normalerweise jedoch passen sich die makrocyclischen Liganden den Bindungsanforderungen der Metalle an. Selbst Sphäranden, die die Koordinationszahl der Alkalimetalle vorgeben, modifizieren ihre Konformation entsprechend den strukturellen Erfordernissen des Komplexes<sup>[5]</sup>. Dagegen haben Toranden und andere planare makrocyclische Liganden keinen Einfluß auf die axiale Koordination. Dies kann zu drastischen Strukturänderungen führen, wie die folgende Zuschrift zeigt.

#### Experimentelles

$\mathbf{1} \cdot \text{K}^+(\text{Pikrat}^-)$ : Eine Lösung aus 37 mg (0.047 mmol)  $\mathbf{1}$  [1a] in 3 mL  $\text{CHCl}_3$  wurde mit einer Lösung aus 40 mg (0.15 mmol) Kaliumpikrat und 40 ng

(0.29 mmol)  $K_2CO_3$  in 15 mL  $H_2O$  gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 10 mL  $CH_2Cl_2$  extrahiert und die vereinten organischen Phasen zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde aus 8 mL *n*-Butyronitril umkristallisiert. Die so erhaltenen gelb-orangen Kristalle wurden bei Raumtemperatur und 0.1 Torr 12 h getrocknet. Ausbeute 31 mg (64%).

$^1H$ -NMR ( $10^3$  m in  $D_2O$ -gesättigtem  $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta = 8.380$  (s, 2 H, Pikrat), 7.503 (s, 3 H, Pyridin-H), 3.031 (s, 24 H;  $ArCH_2CH_2Ar$ ), 2.784 (t, 6 H;  $CH_2Pr$ ), 1.5–1.6 (m, 12 H;  $CH_2CH_2Me$ ), 1.027 (t,  $J = 7$  Hz, 9 H;  $CH_3$ ). IR(KBr):  $\nu$  [cm $^{-1}$ ] = 3080(w), 2940(m), 2920(m), 2840(m), 1630(s), 1600(w), 1540(s), 1485(m), 1445(m), 1425(w), 1370(m), 1350(m), 1320(s), 1290(s), 1270(m), 1250(s), 1210(s), 1180(w), 1150(m), 1095(w), 1060(m), 1030(w), 985(w), 960(m), 930(m), 920(w), 900(m), 775(m), 720(m), 710(m), 700(m). Korrekte C,H,N-Analyse. Kristallisation aus einer mit  $CH_3CN$  überschichteten  $CH_2Cl_2$ -Lösung ergab rechteckige, durchsichtige gelbe Kristalle. Der zur Strukturanalyse benutzte Kristall maß  $0.4 \times 0.2 \times 0.1$  mm.

$1 \cdot Rb^+(Pikrat^-)$ : Eine Lösung aus 30.4 mg (0.039 mmol) **1** in 3 mL  $CHCl_3$ , wurde mit einer Lösung aus 32 mg (0.10 mmol) Rubidumpikrat und 0.2 mL Triethylamin in 25 mL  $H_2O$  gewaschen. Die  $CHCl_3$ -Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einer Mischung aus Ethylacetat und  $CH_2Cl_2$  gelöst. Nach langsamem Verdunsten des Lösungsmittels kristallisierte das Produkt als gelbes Pulver, das bei Raumtemperatur und 0.1 Torr 12 h getrocknet wurde. Ausbeute 33.4 mg (76%).

$^1H$ -NMR ( $D_2O$ -gesättigtes  $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta = 8.387$  (s, 2 H, Pikrat), 7.452 (s, 3 H, Pyridin-H), 2.986 (s, 24 H;  $ArCH_2CH_2Ar$ ), 2.751 (t, 6 H;  $CH_2Pr$ ), 1.5–1.6 (m, 12 H;  $CH_2CH_2Me$ ), 1.025 (t,  $J = 7$  Hz, 9 H;  $CH_3$ ). IR(KBr):  $\nu$  [cm $^{-1}$ ] = 3080(w), 2940(m), 2920(m), 2860(m), 2840(m), 1630(s), 1600(w), 1540(s), 1510(m), 1490(m), 1445(m), 1430(m), 1370(m), 1355(m), 1320(s), 1290(s), 1275(s), 1255(s), 1210(s), 1180(w), 1150(m), 1095(w), 1060(m), 1030(w), 995(w), 955(m), 930(w), 915(w), 900(m), 775(m), 720(m), 700(m). Korrekte C,H,N-Analyse 11.45. Der für die Strukturanalyse benutzte Kristall ( $0.5 \times 0.5 \times 0.05$  mm) wurde aus einer mit Hexan überschichteten  $CH_2Cl_2$ -Lösung gezüchtet und hatte die Zusammensetzung  $1 \cdot Rb^+(Pikrat^-) \cdot 0.5 CH_2Cl_2$ .

Eingegangen am 23. September 1991 [Z 4927]

#### CAS-Registry-Nummern:

$1 \cdot K^+$ , 127360-41-2;  $1 \cdot Rb^+(Pikrat^-)$ , 127360-43-4;  $1 \cdot Rb^+(Pikrat^-) \cdot 0.5 CH_2Cl_2$ , 138858-77-2; Li, 7439-93-2; Na, 7440-23-5; Cs, 7440-46-2.

- [1] a) T. W. Bell, A. Firestone, R. Ludwig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1902–1904; b) T. W. Bell und A. Firestone, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8109–8111; c) A. Firestone, *Dissertation*, State University of New York at Stony Brook, **1988**.
- [2] T. W. Bell, J. Liu, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 931–933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 923–925.
- [3] a) *Cation Binding by Macrocycles* (Hrsg.: G. W. Gokel, Y. Inoue), Dekker, New York, 1990; b) O. A. Raevskii, *Koord. Khim.* **1990**, 16, 723–748; Sov. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.) **1990**, 16, 385–405; c) C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021–1027; d) A. V. Bajaj, N. S. Poonia, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 87, 55–213.
- [4] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319; b) J.-M. Lehn, *ibid.* **1988**, 100, 91–116 bzw. **1988**, 27, 89–112.
- [5] D. J. Cram, *Science (Washington, D. C.)* **1988**, 240, 760–767.
- [6] Einige dieser Kombinationen ergeben mehrere Konformationen, wenn man Enantiomere und die Position der Butylgruppe berücksichtigt.
- [7] a) T. W. Bell, F. Guzzo, M. G. B. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3115–3122; b) M. G. B. Drew, J. de O. Cabral, M. F. Cabral, F. S. Esho, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1033–1035.
- [8] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [9]  $1 \cdot K^+(Pikrat^-)$ :  $C_{60}H_{56}N_2O_2K$ ,  $M_r = 1053.5$ , triklin,  $a = 16.872(8)$ ,  $b = 14.993(10)$ ,  $c = 10.107(7)$  Å,  $\alpha = 93.1(1)$ ,  $\beta = 84.9(1)$ ,  $\gamma = 105.4(1)$ °,  $V = 2453.5$  Å $^3$ ,  $\rho_{ber.} = 1.43$  g cm $^{-3}$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $Mo_K\text{-Strahlung}$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit einer Vollmatrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. K-anisotrop. H-Atome in berechneten Lagen auf den entsprechenden Kohlenstoffatomen „reitend“ in die Verfeinerung einbezogen. Das Sauerstoffatom des Pikrat-Ions war über die beiden Lagen O90A und O90B im Verhältnis 61:39 fehlgeordnet. 2840 Reflexe ( $\theta_{max} = 25$ °) wurden bis auf  $R = 0.074$  ( $R_w = 0.086$ ) verfeinert.  $1 \cdot Rb^+(Pikrat^-) \cdot 0.5 CH_2Cl_2$ :  $C_{40.5}H_{47.5}N_2O_2RbCl$ ,  $M_r = 1143.1$ , monoklin,  $a = 9.823(2)$ ,  $b = 12.770(2)$ ,  $c = 41.618(8)$  Å,  $\beta = 92.39(2)$ °,  $V = 5216(3)$  Å $^3$ ,  $\rho_{ber.} = 1.45$  g cm $^{-3}$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $Cu_K\text{-Strahlung}$ ,  $\lambda = 1.54178$  Å. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit einer Vollmatrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Alle Nicht-H-Atome anisotrop. H-Atome in berechneten Lagen auf den entsprechenden Kohlenstoffatomen „reitend“ ( $dC-H = 0.95$  Å) in die Verfeinerung einbezogen. Ein Dichlormethanmolekül wurde im kristallographischen Inversionszentrum mit 50% Besetzungswahrscheinlichkeit lokalisiert. 3634 Reflexe ( $\theta_{max} = 50$ °) wurden bis auf  $R = 0.076$  ( $R_w = 0.097$ ) verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW,

unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. Wir danken R. Subramanian für seine Hilfe.

- [10] M. Badertscher, M. Welti, P. Portmann, E. Pretsch, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 136, 17–80.
- [11] a) M. Dobler, *Ionophores and their Structures*, Wiley, New York, **1981**, S. 133–145; b) P. Seiler, M. Dobler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 2744–2745.
- [12] M. Dobler, R. P. Phizackerley, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 2746–2748.
- [13] Der Winkel zwischen den Benzolringen liegt zwischen 46–71°: a) A. Bianchi, J. Giusti, P. Paoletti, S. Mangani, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 117, 157–164; b) D. Bright, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1544–1550.

## Ein supramolekularer Verband aus zwei Toranden, zwei Lithium-Ionen und drei Wassermolekülen\*\*

Von Thomas W. Bell\*, Peter J. Cragg, Michael G. B. Drew, Albert Firestone und Daw-Jong A. Kwok\*

Die vorhergehende Zuschrift beschreibt die Strukturen kristalliner **1:1**-Komplexe des Toranden **1** mit Kalium- oder Rubidumpikrat. Die Natrium- und Kaliumkomplexe sind in Chloroform außergewöhnlich stabil<sup>[1]</sup>, und aus der Kristallstrukturanalyse des Kaliumkomplexes geht hervor, daß das Pikrat-Ion axial koordiniert ist. Auch Lithium bildet mit **1** stabile **1:1**-Komplexe<sup>[2]</sup>, obwohl es im Verhältnis zum Hohlraum des zentralen 18gliedrigen Ringes sehr klein ist. Die Röntgenstrukturanalyse des Lithiumkomplexes von **1** ergab nun, daß im Kristall ein Stapel aus zwei Toranden vorliegt, der von einer Kette hydratisierter Lithium-Ionen zusammengehalten wird.

Wird der Torand **1** mit wässrigem Lithiumpikrat und Lithiumhydroxid umgesetzt, so entsteht  $1 \cdot Li^+(Pikrat^-) \cdot 1.5 H_2O$ , das aus einer Mischung organischer Lösungsmittel umkristallisiert wurde. Im Kristall<sup>[3]</sup> (Abb. 1 und 2) liegt der Komplex als Dimer aus zwei **1:1**-Komplexen zusammen mit drei Wassermolekülen vor, von denen eines die beiden Lithium-Ionen verbrückt. Abbildung 1 zeigt die trikline Elementarzelle, die zwei symmetrieverknüpfte **2:2**-Komplexe enthält sowie eine Aufsicht des Komplexes entlang der Achse senkrecht zu den Torand-Ringen. Die Pikrat-Ionen sind weder an Lithium koordiniert noch sind sie über Wasserstoffbrücken an Wasser oder über  $\pi$ -Stapel an die Toranden gebunden. Jeder der **2:2**-Komplexe bildet eine eigene Einheit, in der die beiden Toranden coaxial gestapelt sind, wie Abbildung 1 unten zeigt. Die Toranden sind entlang dieser Achse um ca. 30° gegeneinander verdreht, wodurch eine Pseudo- $S_{12}$ -Achse entsteht. Die drei Wassermoleküle liegen fast auf dieser Achse, die beiden Lithium-Ionen sind jedoch etwas verschoben und nicht symmetrisch in den Torandenhohlräumen eingelagert. Beide Lithium-Ionen sind tetraedrisch koordiniert und über Li-O-Bindungen mit je einem endständigen und einem verbrückenden Wassermolekül verknüpft. Jedes Lithium-Ion ist außerdem über eine kürzere (2.04, 2.09 Å) und eine längere (2.30, 2.35 Å) Li-N-Bindung an eine Bipyridin-Einheit gebunden. In beiden Fällen ist der nächst-kürzere Kontakt (2.61 Å) zu einem dritten Stickstoffatom, was vermuten läßt, daß der Torand zum Teil als Terpyridin-

[\*] Prof. T. W. Bell, Dr. P. J. Cragg, Dr. A. Firestone, Dr. D.-I. A. Kwok  
Department of Chemistry, State University of New York  
Stony Brook, New York 11794-3400 (USA)

Dr. M. G. B. Drew  
Department of Chemistry, The University  
Whiteknights, GB-Reading RG6 2AD (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den U.S. National Institutes of Health (GM 32937) gefördert. Das Röntgendiffraktometer wurde mit Fördermitteln der U.S. National Institutes of Health (Grant 1S10RR0058901) erworben. Diese Arbeit wurde außerdem durch ein NATO-Stipendium für internationale wissenschaftliche Zusammenarbeit gefördert.