

(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.

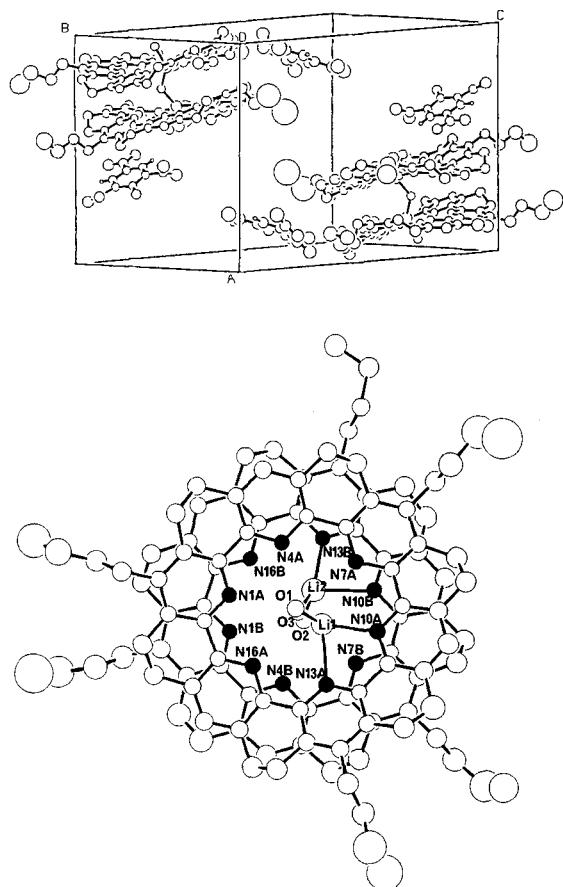


Abb. 1. Struktur von  $[Li_2 \cdot Li_2(H_2O_3)_3](Picrat)_2$  im Kristall (H-Atome weggelassen). Oben: Elementarzelle. Unten: Blick entlang der senkrechten Achse. Wichtige Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Li1-N1A 3.61(2), Li1-N4A 3.38(2), Li1-N7A 2.64(2), Li1-N10A 2.10(2), Li1-N13A 2.30(2), Li1-N16A 3.03(2), Li1-O1 1.90(2), Li1-O3 1.91(2), Li2-N1B 3.46(2), Li2-N4B 3.64(2), Li2-N7B 3.11(2), Li2-N10B 2.26(2), Li2-N13B 2.02(2), Li2-N16B 2.63(2), Li2-O2 1.87(2), Li2-O3 1.96(2); N1A-Li-N4A 46(1), N4A-Li1-N7A 55(1), N7A-Li-N10A 71(1), N10A-Li1-N13A 77(1), N13A-Li1-N16A 61(1), N16A-Li1-N1A 48(1), O1-Li1-O3 111(1), O1-Li1-N10A 112(1), O1-Li1-N13A 97(1), O3-Li1-N10A 132(1), O3-Li1-N13A 118(1), N1B-Li2-N4B 46(1), N4B-Li2-N7B 48(1), N7B-Li2-N10B 61(1), N10B-Li2-N13B 79(1), N13B-Li2-N16B 72(1), N16B-Li2-N1 54(1), O2-Li2-O3 111(1), O2-Li2-N10B 96(1), O2-Li2-N13B 113(1), O3-Li2-N10B 113(1), O3-Li2-N13B 113(1).

ligand fungiert. Die Li-O-Abstände sind mit 1.86–1.96 Å kürzer als für hydratisiertes Lithium üblich (1.91–2.34 Å)<sup>[4]</sup>. Die koordinierten Sauerstoffatome sind jedoch offensichtlich eher Wassermolekülen als Hydroxid-Ionen zuzuordnen, da die C-O-Bindungslängen der Pikrat-Einheit (1.22, 1.26 Å) eher denen im Pikrat-Ion (1.22, 1.25 Å)<sup>[5]</sup> als denen in der freien Pikrinsäure (1.31–1.35 Å)<sup>[6]</sup> entsprechen.

Die beiden Toranden in  $[1_2 \cdot Li_2(H_2O)_3]^{2+}$  sind über van-der-Waals-Wechselwirkungen verknüpft, wie am kleinen Winkel zwischen den besten Ringebenen ( $3^\circ$ ) und dem Abstand zwischen den N<sub>6</sub>-Zentren (3.64 Å) zu erkennen ist. Die Toranden sind jedoch nicht vollständig planar, sondern komplementär gefaltet. Aus den sechs N-C-C-N-Torsionswinkeln der jeweiligen inneren 18gliedrigen Ringe, die in Abbildung 2 angegeben sind, folgt, daß durch diese Faltung angenähert eine Spiegelebene entsteht. Wenn man die hydrierte Lithiumkette nicht berücksichtigt, halbiert diese Faltungsebene den in Abbildung 2 oben gezeigten Toranden A in den gegenüberliegenden Pyridinringen mit N7A und N16A. Die sechs Torsionswinkel ergeben ein (+---/++-)-Muster, wobei / die Spiegelebene symbolisiert. Bedingt durch die  $30^\circ$ -Drehung der beiden Toranden gegeneinander verläuft die Faltungsebene im Toranden B zwischen den Py-

ridinringen und halbiert die C-C-Bindungen von N1B-C-C-N4B und N10B-C-C-N13B. Dies sind die kleinsten Torsionswinkel ( $-3$  bzw.  $-7^\circ$ ); die übrigen Torsionswinkel fügen sich gut in ein  $(+-/-)$ -Muster ein. Die Konformation der Toranden im Komplex  $[1_2 \cdot \text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  unterscheidet sich erheblich von der gestaffelten  $(-+--+-)$ -Konformation der Kalium- und Rubidiumkomplexe  $1 \cdot \text{K}^+(\text{Pikrat}^-)$  bzw.  $1 \cdot \text{Rb}^+(\text{Pikrat}^-)$ . Dieser Unterschied wird offensichtlich durch die komplementäre Faltung des Dimers verursacht. Es bleibt jedoch die Frage offen, warum  $\text{Li}^+$  einen 2:2-,  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$  jedoch 1:1-Komplexe mit axial koordiniertem Pikrat bilden. Eine mögliche Antwort wäre die Stabilisierung dieses supramolekularen Verbandes durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken. Ein augenfälliger Unterschied zwischen  $1 \cdot \text{Li}^+$  und  $1 \cdot \text{K}^+$ ,  $1 \cdot \text{Rb}^+$  ist die Größe des Metall-Ions. Lithium füllt den Torandenhohlraum nicht vollständig aus, so daß die unkoordinierten Pyridin-N-Atome Wasserstoffbrücken bilden können. Außerdem hat Lithium im Vergleich zu Kalium und Rubidium eine größere Hydratisierungsenthalpie<sup>[7]</sup>. Durch die Koordination an Lithium sollte das Wasser verstärkt Wasserstoffbrücken bilden können. Die Möglichkeit der Bildung von  $\text{OH} \cdots \text{N}$ -Brücken wurde daher sorgfältig untersucht.

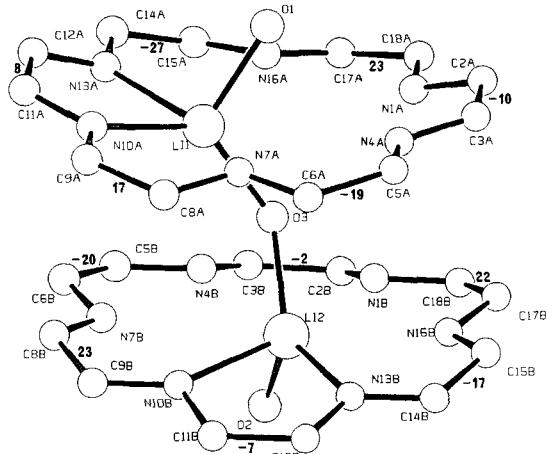


Abb. 2. Struktur von  $[1\cdot Li_2(H_2O)_3]^{\pm}$  im Kristall. Seitenansicht entlang der ungefähren Spiegelebene mit Angabe der N-C-C-N-Torsionswinkel.

Beide entst ndigen Wassermoleküle sind nicht weiter als 3   von mehreren unkoordinierten Pyridin-N-Atomen entfernt; es sind jedoch nur zwei der freien Elektronenpaare „richtig“ orientiert. Dies sind die freien Elektronenpaare von N16A, das mit O1 (2.94  ), und N7B, das mit O2 (2.96  ) Wasserstoffbrücken bilden könnte. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß das verbrückende Wassermolekül an die nach innen gerichteten Pyridin-N-Atome N1A und N4B gebunden ist. Obwohl die Li   N-Abstände mit 3.07 bzw. 3.08 Å relativ lang sind, sind die N-Atome fast tetraedrisch um O3 (Li1-O3-N1A 89, Li1-O3-N4B 109, Li2-O3-N1A 125, Li2-O3-N4B 90, N1A-O3-N4B 105  ). Die Kombination von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen zu O3 und vander-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Toranden könnte sowohl die Bildung eines supramolekularen Verbandes als auch die relativ kurzen Abstände in der Li-O-Li-Brücke des Komplexes erklären.

Verglichen mit Kristallstrukturen anderer Lithiumkomplexe<sup>[4, 8 – 11]</sup> ist die Struktur von  $[{\bf I}_2 \cdot {\bf Li}_2({\bf H}_2{\bf O})_3]^{2+}$  insofern ungewöhnlich, als das Lithium-Ion unsymmetrisch an drei Stickstoffatome des Makrocyclus koordiniert ist. Eine symmetrische Li-N-Kordination mit Bindungslängen von 2.15

bis 2.27 Å ist von zwei Komplexen mit planaren 15gliedrigen Makrocyclen mit fünf sp<sup>2</sup>-hybridisierten N-Donorzentren bekannt<sup>[9]</sup>. Auch dieser Ligand enthält Terpyridin-Einheiten, aber der Abstand zwischen den endständigen Stickstoffatomen beträgt in diesen Fällen nur 4.13 Å gegenüber 4.81 Å im [1<sub>2</sub> · Li<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Im Durchschnitt sind Li-N-Bindungen in Komplexen mit N-haltigen Arenliganden und im Bipyridin-Komplex von Lithiumpikrat 2.08<sup>[4]</sup> bzw. 2.13 Å<sup>[8]</sup> lang. Dies lässt vermuten, daß Lithium zu klein ist, um symmetrisch an die Terpyridin-Einheit von **1** zu koordinieren.

Eine Reihe von Lithium-Kronenetherkomplexen ist bekannt<sup>[4], [10]</sup>, und [1<sub>2</sub> · Li<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> ähnelt den 1:2-Komplexen von Lithiumsalzen mit [12]Krone-4. Das [Li([12]Krone-4)]<sup>+</sup>-Ion findet zur Charakterisierung freier Anionen im Festkörper Anwendung<sup>[10a]</sup>; [1<sub>2</sub> · Li<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> zeigt nicht die für Komplexe von Lithiumpikrat übliche Koordination des Anions<sup>[4], [8]</sup>. Von Bedeutung sind auch die Strukturen von [Li<sub>2</sub>([18]Krone-6)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]X<sub>2</sub> (X = Cl oder Br)<sup>[10b]</sup>, in denen ein Lithium-Ion drei unterschiedlich lange Bindungen zu drei aufeinanderfolgenden Sauerstoffatomen des Kronenethers eingeht. Auch in den 1:2-Komplexen von 18,18'-Spirobi([19]Krone-6) mit LiI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ist das Metall-Ion unsymmetrisch an drei aufeinanderfolgende Sauerstoffatome koordiniert<sup>[10c]</sup>.

In Salzen zeigen Lithium-Ionen eine ausgeprägte Tendenz, sich zu größeren Verbänden mit Hydrathülle zusammenzulagern, wie bei den schon erwähnten ([18]Krone-6)-Komplexen<sup>[10b, c]</sup> und [Li<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup><sup>[11]</sup>. In beiden Fällen sind die Lithium-Ionen tetraedrisch koordiniert und jeweils zwei Lithium- und zwei Sauerstoffatome bilden viergliedrige Ringe. Lineare Ketten hydratisierter Natrium-Ionen sind bekannt<sup>[12]</sup>, aber eine lineare Anordnung aus zwei Lithium-Ionen und drei Wassermolekülen, wie sie in diesem Torand-Komplex vorliegt, ist neu. Es ist daher vorstellbar, daß künftige Lithium-selektive Wirtverbindungen auch Teile von dessen Hydrathülle beherbergen. Die Struktur von [1<sub>2</sub> · Li<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> lässt überdies vermuten, daß auch längere lineare Torand-Ketten hergestellt werden können, indem bei der Synthese das Verhältnis verbrückender Ligand:Metall verringert wird. Dies könnte zu neuartigen, potentiell leitfähigen Polymeren führen.

#### Experimentelles

Eine Lösung aus 30 mg (0.039 mmol) **1** [1,2] in 3 mL CHCl<sub>3</sub> wurde mit einer Lösung aus 30 mg (0.11 mmol) Lithiumpikrat und 35 mg (0.83 mmol) LiOH · H<sub>2</sub>O in 7 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Die CHCl<sub>3</sub>-Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einer Mischung aus Ethylacetat und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach langsamer Verdunstung des Lösungsmittels kristallisierte **1** · Li<sup>+</sup>(Pikrat<sup>-</sup>) · 1.5H<sub>2</sub>O in gelben Nadeln, welche bei Raumtemperatur und 0.1 Torr 12 h getrocknet wurden. Ausbeute 32 mg (71%).

<sup>1</sup>H-NMR (10<sup>-3</sup> M in D<sub>2</sub>O-gesättigtem CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ = 8.312 (s, 2H; Pikrat), 7.515 (s, 3H; Pyridin), 3.044 (s, 24H; ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar), 2.777 (t, 6H CH<sub>2</sub>Pr), 1.5–1.6 (m, 12H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me), 1.020 (t, J = 7 Hz, 9H; CH<sub>3</sub>). IR(KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3400(br), 3080(w), 2940(m), 2840(m), 1630(s), 1600(m), 1540(s), 1510(m), 1485(m), 1450(m), 1430(m), 1375(m), 1350(m), 1320(m), 1290(s), 1270(m), 1250(s), 1210(m), 1150(m), 1095(w), 1060(m), 1030(w), 960(m), 910(m), 900(w), 780(m), 720(m), 700(m). Korrekte C,H,N-Analyse. Der für die Röntgenstrukturanalyse benutzte Kristall (0.6 × 0.3 × 0.05 mm) wurde aus einer mit Ethylacetat/Hexan im Volumenverhältnis 10:1 überschichteten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung gezüchtet.

Eingegangen am 23. September 1991 [Z 4928]

CAS-Registry-Nummer:  
[1<sub>2</sub> · Li<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, 138877-19-7.

- [1] T. W. Bell, A. Firestone, R. Ludwig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1902–1904.
- [2] a) A. Firestone, *Dissertation*, State University of New York at Stony Brook, **1988**, S. 923–925; b) T. W. Bell, P. J. Cragg, A. Firestone, D.-I. A. Kwok, R. Ludwig, unveröffentlicht.
- [3] [1<sub>2</sub> · Li<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](Pikrat)<sub>2</sub>: C<sub>120</sub>H<sub>118</sub>N<sub>18</sub>O<sub>17</sub>Li<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 2098.2, triklin,  $a = 16.818(2)$ ,  $b = 18.692(2)$ ,  $c = 19.392(2)$  Å,  $\alpha = 118.145(8)$ ,  $\beta = 95.72(1)$ ,  $\gamma = 95.82(1)$ °,  $V = 5272(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.322$  g cm<sup>-3</sup>, Raumgruppe P1,

$Z = 2$ , Cu<sub>Kα</sub>-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“ im Abstand ( $d$  C-H = 0.95 Å) in die Verfeinerung einbezogen. 11 630 Reflexe, ( $\theta_{\text{max.}} = 50$ °), davon 6816 Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ , bis zu  $R = 0.071$  ( $R_w = 0.086$ ) verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge, CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. Wir danken R. Subramanian für seine Hilfe.

- [4] U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 137–164.
- [5] a) S. M. Doughty, J. F. Stoddart, H. M. Colquhoun, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Polyhedron* **1985**, 4, 567–573; b) J. D. Owen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 246–248; c) J. A. Hamilton, M. N. Sabesan, L. K. Steinrauf, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5880–5885; d) I. R. Hanson, J. D. Owen, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 1606–1615; e) V. W. Bhagwat, H. Manohar, N. S. Poonia, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1981**, 17, 207–210; f) *ibid.* **1980**, 16, 373–375; g) D. L. Hughes, C. L. Mortimer, M. R. Truter, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, 83–89.
- [6] a) S.-I. Yamaguchi, M. Goto, H. Takayanagi, H. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 1026–1028; b) H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 253–257; c) E. N. Duesler, J. H. Engelmann, D. Y. Curtin, I. C. Paul *Cryst. Struct. Commun.* **1978**, 7, 449–453; d) F. H. Herbstein, M. Kaftory, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 387–396.
- [7] M. Badertscher, M. Welti, P. Portmann, E. Pretsch, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 136, 17–80.
- [8] M. S. Hundal, G. Sood, P. Kapoor, N. S. Poonia, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1991**, 21, 201–204.
- [9] a) E. C. Constable, L. Y. Hung, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1719–1720; b) E. C. Constable, M. J. Doyle, J. Healy, P. R. Raithby, *ibid.* **1988**, 1262–1264.
- [10] a) P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 147–153; b) T.-L. Chang, M. Zhao, N.-H. Hu, Z.-S. Jin, *Rev. Chim. Miner.* **1987**, 24, 382–390; c) M. Czugler, E. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 472–473.
- [11] C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 413–416.
- [12] B. Hedman, *Acta Crystallogr. Sect B* **1977**, 33, 3077–3083.

#### Quantifizierung der Reaktivität von 3-Aminopropyltriethoxysilan-Monoschichten mit der Quarzmikrowaage\*\*

Von Dirk G. Kurth und Thomas Bein\*

Oberflächenreaktionen wurden verwendet, um gut geordnete, dreidimensionale Strukturen auf Oberflächen aufzubauen und um Oberflächenphänomene in selbstorganisierenden Filmen zu untersuchen<sup>[1]</sup>. Eine wichtige Frage der Oberflächenchemie ist, in welchem Umfang bekannte Reaktionen der hochentwickelten organischen und anorganischen Syntheseschemie auf Oberflächen genutzt werden können. Ein bedeutender Aspekt ist die chemische Ausbeute einer Reaktion bei konventioneller Reaktionsführung verglichen mit der bei einer Umsetzung auf einer Oberfläche. Aufgrund ihrer großen Gewichtsempfindlichkeit werden piezoelektrische Apparaturen, d.h. Schwingquarzmethoden, zur Untersuchung von Oberflächenphänomenen eingesetzt<sup>[2]</sup>. Die Methode basiert auf der Verschiebung der Resonanzfrequenz des Kristalls aufgrund von Massenabscheidung an der Elektrodenoberfläche. Für geringe Massen ist die Beziehung

[\*] Prof. Dr. T. Bein, Dipl.-Chem. D. G. Kurth  
Purdue University  
Department of Chemistry  
West Lafayette, IN 47907-1393 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-8706167 und DMR-900695) und dem Department of Energy (New Mexico WERC Programm) gefördert. Wir danken Herb Tardy von den Sandia National Laboratories für aufschlußreiche Diskussionen und seine Hilfe bei den ellipsometrischen Messungen an einem Gerät im Center for High Technology Materials der University of New Mexico, Albuquerque. Außerdem danken wir Alfonso Torres für seine Unterstützung.