

gomer, d. h. der Ag_4 -Cluster mit seinen vier Succinatliganden, ist pseudo- S_4 -symmetrisch und über die vier Liganden mit vier benachbarten Clustern verknüpft. Betrachtet man nur die Clusterzentren, die durch die Liganden miteinander verknüpft sind, so ergibt sich ein unendliches Netzwerk aus drei einander durchdringenden verzerrten Diamantstrukturen (Abb. 3)^[16]. Zwischen diesen Diamantstrukturen be-

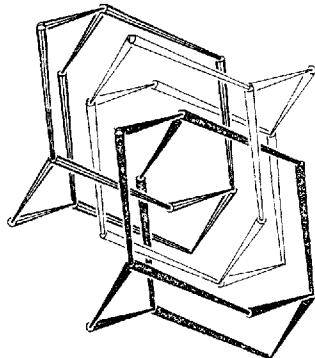


Abb. 3. SCHAKAL-Darstellung [21] der drei einander durchdringenden, verzerrt diamantoiden Netzwerke in 1. Die Schnittpunkte entsprechen den Zentren der Ag_4 -Cluster.

steht keine Wechselwirkung. Der kürzeste $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Abstand zwischen Ag_4 -Einheiten beträgt 3.67 Å, ist also für eine Metall-Metall-Wechselwirkung zu lang (der van-der-Waals-Abstand beträgt 3.40 Å). Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel eines dreidimensionalen Koordinationspolymers aus Metallclustern; man könnte 1 als Bindeglied zwischen rein anorganischen Festkörpern einerseits, und ausgedehnten Kationenaggregaten oder molekularen Clustern andererseits betrachten.

Jeder Cluster ist ein Ag_4 -Rhombus mit einer Kantenlänge von 2.938(1) Å, Innenwinkeln von 63.8(1) und 116.2(1)° sowie einer kurzen Diagonalen von 3.104(1) Å (Abb. 1). Diese $\text{Ag}-\text{Ag}$ -Abstände liegen im Bereich schwacher bindender Wechselwirkungen^[17]. Das Zentrum des Rhombus befindet sich auf einer 222-Lage, wobei die Hälfte dieser speziellen Lagen in der Elementarzelle durch Cluster besetzt sind. Die Ag^+ -Ionen werden von den Carboxylatoliganden „zusammengehalten“. Dabei stehen die $\text{Ag}-\text{O}$ -Bindungen nahezu senkrecht zur Ag_4 -Ebene, und die Carboxylatobrücke sind alternierend auf gegenüberliegenden Seiten der Ebene angeordnet. Dies ist das erste Beispiel einer solchen ungewöhnlichen Anordnung von Carboxylatoliganden in einem Ag_4 -Cluster^[18]. Die Ag -Zentren sind nahezu linear koordiniert ($\text{O}1-\text{Ag}1-\text{O}1 = 169.1(1)$, $\text{O}2-\text{Ag}2-\text{O}2 = 177.6(1)$ °), die $\text{Ag}-\text{O}$ -Abstände ($\text{Ag}1-\text{O}1 = 2.211(4)$ Å und $\text{Ag}2-\text{O}2 = 2.174(4)$ Å^[4]) mit bereits veröffentlichten Werten vergleichbar^[19].

Es wäre sicher interessant zu sehen, ob mit anderen polyfunktionellen Liganden ähnliche Strukturen entstehen. Wir fragen uns beispielsweise, ob die Abstände zwischen den Clustern verkürzt werden können, so daß sich metallorganische Verbindungen mit ausgedehnten Kationenaggregaten wie in rein anorganischen Festkörpern bilden. Untersuchungen in dieser Richtung sind bereits im Gange^[20].

Experimentelles

Zu 10 mL einer wäßrigen Lösung von Bernsteinsäure ($c = 0.1$ M) wird langsam bis zum pH-Wert 5.6 Natriumsilicatlösung ($a = 1.1$ g cm⁻³) gegeben. Die erhaltene gelierende Lösung gießt man in ein Reagensglas und läßt sie etwa 24 h lang stehen. Dann werden 10 mL einer wäßrigen 0.1 M AgNO_3 -Lösung vorsichtig über das Gel geschichtet. Innerhalb von 2 Tagen bilden sich blaßgelbe Prismen, deren Längsrichtung der c -Achse entspricht.

Eingegangen am 14. April 1993 [Z 6003]

- [1] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering, the Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, 1989.
- [2] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601.
- [3] A. Efraty, I. Feinstein, F. Frolov, L. Wackerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6341.
- [4] J. A. Real, G. D. Munno, M. C. Munoz, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2701.
- [5] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- [6] C. Robl, *Mater. Res. Bull.* **1991**, *27*, 99.
- [7] D. M. L. Goodgame, D. J. Williams, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 261.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1988.
- [9] X.-M. Chen, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1723.
- [10] Malonatodisilber(I) ist ebenfalls polymer, seine Struktur unterscheidet sich jedoch völlig von der unseren: F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Rev. Chim. Miner.* **1981**, *18*, 245.
- [11] A. Michaelides, S. Skoulika, *J. Cryst. Growth* **1989**, *94*, 208.
- [12] A. Michaelides, S. Skoulika, A. Aubry, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 579.
- [13] Die Verbindung ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich und bis 250 °C thermisch stabil.
- [14] Orthorhombisch, $a = 16.218(3)$, $b = 11.919(3)$, $c = 11.778(2)$ Å, $V = 2276$ Å³, Raumgruppe *Fddd*, $\rho_{\text{ber.}} = 3.872$ g cm⁻³, CAD-4-Diffraktometer, $\omega/2\theta$ -Scan, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Programmsysteme SHELXS-86 und SHELX-76, 740 Reflexe mit $I > 3 \sigma(I)$, keine empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Verfeinerung, $R = 0.0279$, $R_w = 0.0322$, Korrektur der sekundären Extinktion. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallography Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] In dieser Beziehung erinnert die Struktur an die von $[\text{Cd}(\text{SPH})_2]$: D. Craig, I. G. Dance, R. Garbutt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 165.
- [16] Interessante Beispiele für einander durchdringende diamantoiden Gerüste findet man in: a) K. W. Kim, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4878; b) O. Ermer, *ibid.* **1988**, *110*, 3747; c) O. Ermer, A. Eling, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 829.
- [17] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098.
- [18] Dieses Motiv ist kürzlich in der Struktur von $[\text{Ag}(\text{F}-\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_4]$ beobachtet worden: E. Hartmann, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *583*, 31.
- [19] F. Charbonnier, R. Faure, M. Petit-Ramel, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 93.
- [20] Wir haben bereits Kristalle von Umsetzungen von Ag^+ -Ionen mit anderen Dicarbonsäuren erhalten und werden die Strukturen in Kürze lösen.
- [21] E. Keller, SCHAKAL, Universität Freiburg, 1988.

Catenane mit makrobicyclischer Zentraleinheit **

Von Christiane Dietrich-Buchecker*, Bruno Frommberger, Ingo Lüer, Jean-Pierre Sauvage* und Fritz Vögtle*

Catenane bestehen aus zwei oder mehr als zwei ineinander verschlungenen Ringen^[1, 2]. Zwei Templatstrategien, die auf Wechselwirkungen mit Übergangsmetallen^[3] oder auf π -Stapelwechselwirkung^[4] basieren, wurden entwickelt und zur Herstellung von Catenanen mit zunehmend komplexeren Strukturen und Topologien genutzt. Darüber hinaus wurde vor kurzem eine Templatstrategie veröffentlicht, die auf Wasserstoffbrückenbindungen beruht^[5]. Bis jetzt enthielten alle synthetisierten Catenane nur Makromonocyclen,

[*] Dr. C. Dietrich-Buchecker, Dr. J.-P. Sauvage
Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, UA 422 du CNRS
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
F-67008 Straßburg (Frankreich)
Telefax: Int. + 33-607312

Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. B. Frommberger, Dr. I. Lüer
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 49-228/73-5662

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt 03291209) gefördert. Wir danken der Abteilung für Massenspektrometrie (Strasbourg) für Analysen sowie J.-P. Kinziger und P. Maltese für die Aufnahme von NMR-Spektren und hilfreiche Diskussion.

obwohl mit den obengenannten Templatstrategien auch Catenane, die aus polycyclischen Komponenten aufgebaut sind, herstellbar sein sollten^[6]. Mit anderen Worten – die molekularen Graphen der bekannten Catenane weisen nur Scheitelpunkte zweiter Ordnung auf^[7]. Die Einführung von Scheitelpunkten höherer Ordnung wäre eine interessante Erweiterung, wobei man im einfachsten Fall eine *bicyclische* Zentraleinheit als Verknüpfungskomponente verwenden würde, deren Brückenköpfe Scheitelpunkte dritter Ordnung sind. Die erfolgreiche Durchführung dieses Plans (Abb. 1) ist im folgenden beschrieben.

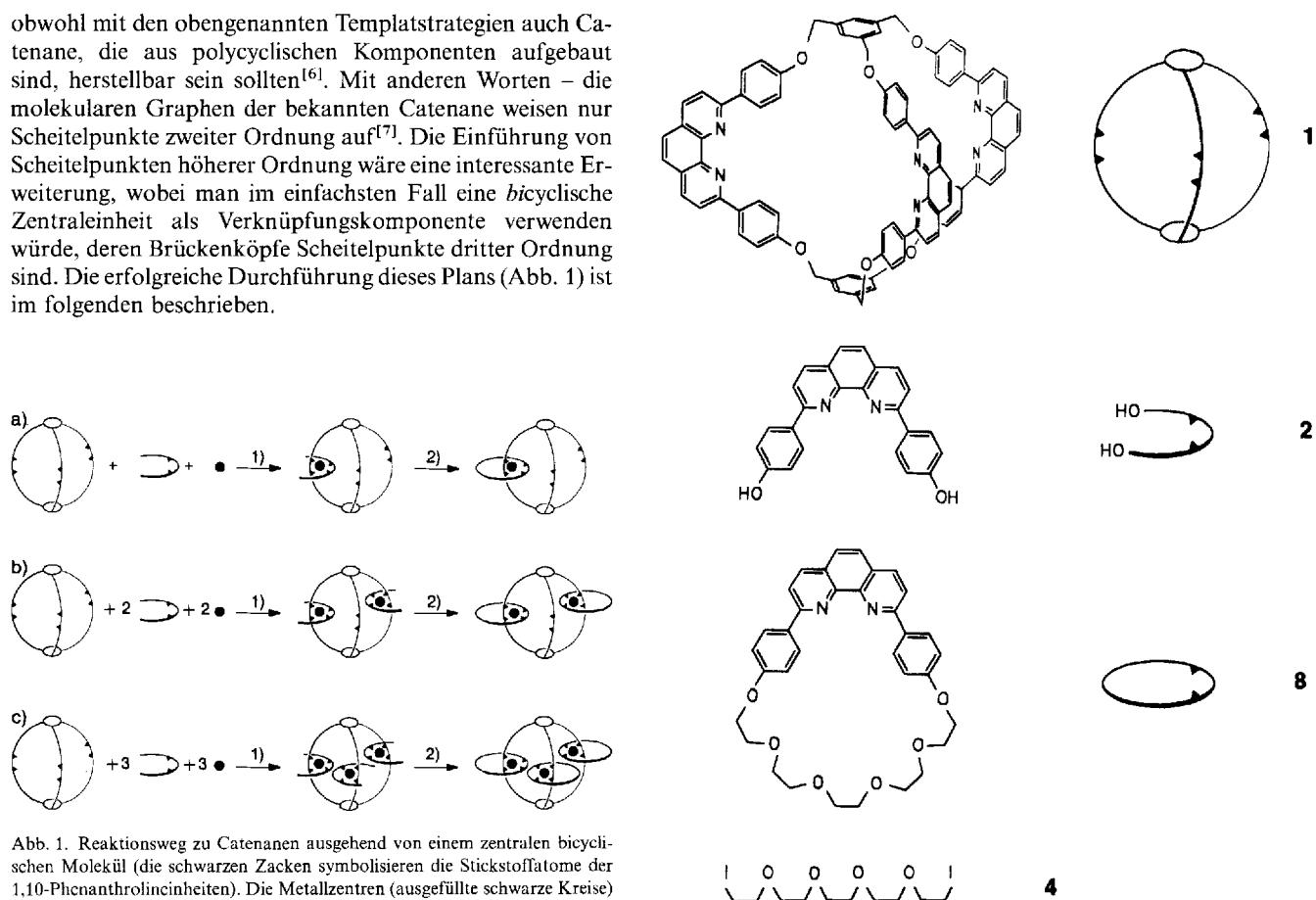


Abb. 1. Reaktionsweg zu Catenanen ausgehend von einem zentralen bicyclischen Molekül (die schwarzen Zacken symbolisieren die Stickstoffatome der 1,10-Phenanthrolineinheiten). Die Metallzentren (ausgefüllte schwarze Kreise) steuern Anordnung und Orientierung der Komponenten. Die Anzahl der Metall-Ionen je Bicyclus gibt die Anzahl der mit der Zentraleinheit zu verflechtenden Monocyclen vor. 1) Komplexbildung, 2) Cyclisierung.

Eine Reihe von makrobicyclischen Endorezeptoren mit drei konvergenten 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin(dpp)-Einheiten, die drei Cu¹⁺-Ionen und drei offenkettige dpp-Bausteinen komplexieren können, wurde kürzlich veröffentlicht^[8]. Dasselbe Prinzip wurde zur Synthese der Vorstufen für Catenane genutzt (Schritt 1 in Abbildung 1). Die Strukturen der eingesetzten Verbindungen und die durchgeführten Reaktionen sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

Der Makrobicyclus **1** wurde wie in Lit.^[8] beschrieben hergestellt und in CH₃CN/Dimethylformamid(DMF) zunächst mit 3 Äquiv. [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ und anschließend mit 3 Äquiv. **2** nahezu quantitativ zu **3**³⁺ umgesetzt. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3**³⁺ zeigt, daß die drei Komponenten **2** im Käfighohlraum zusammengedrängt werden (starke Hochfeldverschiebung der Signale H_{5,6}, die eine Überlappung der drei Phenanthrolineinheiten von **2** nahelegt). Die Cyclisierung der offenkettigen Komponenten **2** in **3**³⁺ in Gegenwart von Cs₂CO₃ und **4** führt zu **5**⁺, **6**²⁺ und **7**³⁺ und wurde nach einem für die Catenanherstellung bekannten Verfahren durchgeführt^[9] (siehe Experimentelles). Nach mehrfacher sorgfältiger chromatographischer Trennung konnten **5**⁺, **6**²⁺ und **7**³⁺ in Ausbeuten von 8, 4 und 0.5% isoliert werden. Darüber hinaus entstand ein erheblicher Anteil an unlöslichen Produkten. Die Struktur und Topologie dieser drei Catenate wurden durch FAB- und Elektrospray-Massenspektrometrie bestätigt (siehe Experimentelles). Die ¹H-NMR-Spektren liefern wertvolle Informationen über die Struktur der Catenangerüste und insbesondere über den Grad der sterischen Überfüllung im Hohlraum der makrobicyclischen Komponente. Einige Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

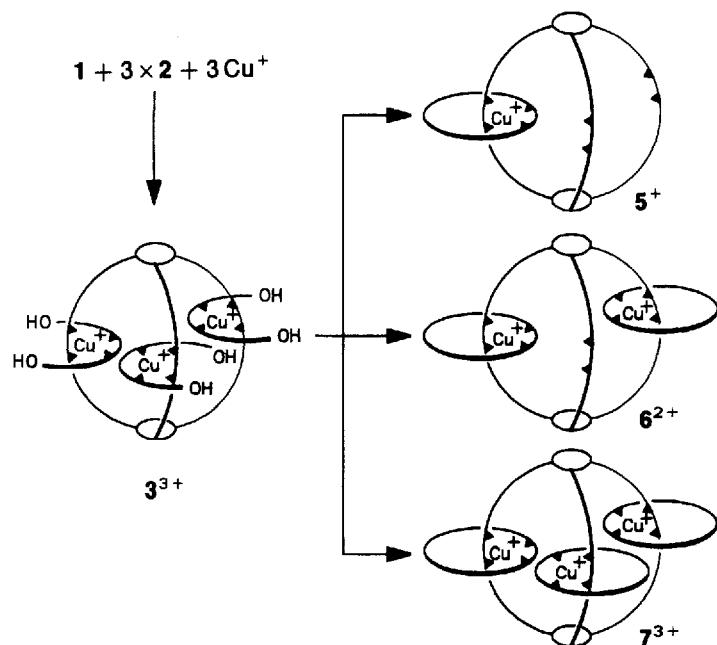
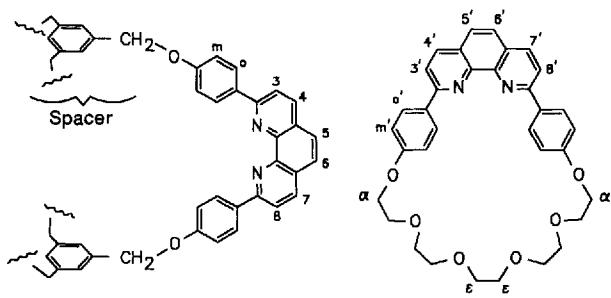


Abb. 2. Ausgangsverbindungen und Synthese der Catenane **5**⁺, **6**²⁺ und **7**³⁺ sowie der Vorstufe **3**³⁺.

Die chemischen Verschiebungen (Tabelle 1) lassen wichtige Rückschlüsse auf die Struktur zu. Drei Typen von dpp-Gruppen müssen in Betracht gezogen werden:

1) *Die mit Cu¹⁺-Ionen komplexierten Arme der makrobicyclischen Zentraleinheit:* Jeder Cyclus des Makrobicyclus **1** besteht aus einem 42gliedrigen Ring und ist damit wesentlich größer als **8**, die andere Komponente des verschlungenen



H: Protonen der bicyclischen Einheit (frei und komplexiert)

H': Protonen der monocyclischen Untereinheiten **8**

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen von **5**⁺, **6**²⁺, **7**³⁺ sowie von $[\text{Cu}(\mathbf{8})_2]^+$ und **8**, gemessen bei 25 °C in CHDCl_2 ($\delta\text{H} = 5.32$) bei 400 MHz [a].

	Käfig												Makrocyclus 8							
	komplexierte Arme						freie Arme						Spacer		$\text{H}'_{4,7}$		$\text{H}'_{5,6}$		$\text{H}'_{3,8}$	
	$\text{H}_{4,7}$	$\text{H}_{5,6}$	$\text{H}_{3,8}$	H_o	H_m	OCH_2	H_o	$\text{H}_{4,7}$	$\text{H}_{3,8}$	$\text{H}_{5,6}$	H_m	OCH_2			$\text{H}_{4,7}$	$\text{H}_{5,6}$	$\text{H}_{3,8}$	H_o	H_m	H_e
5 ⁺	8.59	8.22	7.84	7.45	6.14	4.64	8.41	8.31	8.11	7.78	7.30	5.34	7.66 7.41	8.35	7.97	7.71	7.24	5.93	3.81	
6 ²⁺ [b]	8.63	8.26	7.90	7.56	6.27	4.91	8.47	8.32	8.13	7.79	7.42	5.42	7.59 7.45	8.49	7.97	7.82	7.36	5.96	3.82	
7 ³⁺	8.62	8.28	7.88	7.64	6.34	5.10							7.64	8.37	7.64	7.92	7.40	5.97	3.82 [c]	
$[\text{Cu}(\mathbf{8})_2]^+$													8							
	8.66	8.28	7.87	7.37	6.02	3.62 [d]	8.44	8.30	8.10	7.79	7.23	4.37 [d]								

[a] Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen alle folgendes, für die dpp-Untereinheiten charakteristisches Signalmuster auf: ein Singulett für H_s und H_o , ein AB-System für H_3 bzw. H_s und H_4 bzw. H_7 ($J \approx 8.5$ Hz) und ein AA'XX'-System ($J \approx 8.7$ Hz) für H_o und H_m . [b] In Komplex **6**²⁺ bilden die $\text{H}'_{5,6}$ - und H'_o -Protonen der dpp-Untereinheiten ein AB-System und die H'_o -Protonen erscheinen als zwei diskrete Dubletts. [c] In $[\text{Cu}(\mathbf{8})_2]^+$ ist das Signal der H'_e -Protonen auch bei $\delta = 3.82$ beobachtbar. [d] Signale für H_s .

Systems (30gliedriger Ring; siehe Abb. 2). Man erwartet, daß die Catenaneinheiten um so enger verflochten sind, je kleiner die Ringe werden. Dies wird durch das H_o -Signal widergespiegelt, das bei den Verbindungen **5**⁺, **6**²⁺ und **7**³⁺ im Vergleich zum H_o -Signal des einfachen Catenats $[\text{Cu}(\mathbf{8})_2]^+$ bei tieferem Feld erscheint. Zusätzlich wird durch das Auffüllen des Hohlraums mit immer mehr dpp-Einheiten die sterische Spannung in jeder Komplexuntereinheit größer, so daß die Stapelwechselwirkungen zwischen Phenyl- und Phenanthrolinringen geringer werden, ähnlich wie bei einer Ringverengung. Insgesamt führt die abnehmende Verflechtung der Cu¹-Komplexe von $[\text{Cu}(\mathbf{8})_2]^+$ bis **7**³⁺ zu einem signifikanten Anstieg der δ -Werte von H_o , H_m und OCH_2 , wobei die abschirmende Wirkung der Phenanthrolinringe des Makrocyclus **8** bei den OCH_2 -Protonen am geringsten ist. Außerdem ist zu bemerken, daß sich erwartungsgemäß die Signale der Protonen außerhalb des Käfigs ($\text{H}_{4,7}$, $\text{H}_{5,6}$ und $\text{H}_{3,8}$ der komplexierten Arme) bei der Auffüllung des Käfighohlraums fast gar nicht verschieben.

2) Die zu den 30gliedrigen Ringen gehörenden Phenanthrolineinheiten: Der Ringstromeffekt der beiden Phenylringe wirkt stark auf die „Rückseite“ der Phenanthrolingruppen. Die Signale von $\text{H}'_{4,7}$ und $\text{H}'_{5,6}$ werden beim Übergang von $[\text{Cu}(\mathbf{8})_2]^+$ zu **5**⁺ hochfeldverschoben ($\Delta\delta \approx -0.3$). Die starke Abschirmung der $\text{H}'_{5,6}$ -Protonen in **7**³⁺ (Hochfeldverschiebung um $\Delta\delta = -0.64$ im Vergleich zu **5**⁺ in $[\text{Cu}(\mathbf{8})_2]^+$) kommt wahrscheinlich durch zwei Faktoren zu stande: a) den Ringstromeffekt der beiden Phenyleneinheiten, b) die Überlappung der Phenanthrolinringe im Käfiginneren, besonders die der Protonen $\text{H}'_{5,6}$. Das gleiche trifft in geringerem Maße für die $\text{H}'_{4,7}$ -Protonen zu ($\Delta\delta = -0.29$ zwischen $[\text{Cu}(\mathbf{8})_2]^+$ und **7**³⁺). CPK-Modelle zeigen, daß sich die Phenanthrolineinheiten im Inneren des Käfigs stapeln müssen, um sich den begrenzenden Abmessungen des Makrocyclus anzupassen. Hingegen sind alle anderen δ -Werte der aromatischen Protonen beim Übergang **5**⁺ → **6**²⁺ → **7**³⁺ geringfügig tieffeldverschoben.

3) Die von der Komplexierung nicht betroffenen freien Arme: Es verwundert, daß die Signale der äußeren CH_{2e} -Protonen von Änderungen innerhalb des Käfigs völlig unbeeinflußt bleiben ($\delta = 3.82 \pm 0.01$ für CH_{2e} aller vier Cu¹-Komplexe).

Die neuen Strukturtypen **5**⁺, **6**²⁺ und **7**³⁺ ermöglichen somit das Studium sterischer und elektronischer Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetallkomplex-Untereinheiten, die mit der großen bicyclischen Käfigverbindung verschlungen sind.

Experimentelles

3³⁺: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (318 mg, 1.01 mmol) in 50 mL entgastem CH_3CN wird unter Röhren und Argon bei Raumtemperatur (RT) zu 1 (424 mg, 0.32 mmol) in 50 mL entgastem DMF gegeben, wobei die Lösung dunkelgelb wird. Man röhrt weitere 30 min und gibt danach das Diphenol **2** (368 mg, 1.01 mmol), in 40 mL entgastem DMF gelöst, innerhalb von 30 min zu. Die entstehende tiefrote Lösung wird ca. 15 h bei RT gerührt und dann zur Trockene eingedampft. Der tiefrote Komplex **3**³⁺ wird quantitativ als gläseriger Feststoff (921 mg, 0.32 mmol) erhalten. **3**³⁺ wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das Elektrospray-Massenspektrum bestätigt die Zusammensetzung des Präcatenats: $m/z = 2778.7, 1346.5$ und 868.8 entsprechend $[\text{3}(\text{BF}_4)_2]^+$, $[\text{3}(\text{BF}_4)]^{2+}$ und 3^{3+} .

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 8.55$ (d, 6 H, $\text{H}_{4,7}$); 8.07 (s, 6 H, H_o , H_m); 8.04 (d, 6 H, H_4 , H'_7); 7.92 (d, 6 H, H'_3 , H'_8); 7.73 (d, 6 H, H_3 , H_8); 7.57 < $m < 7.43$ (24 H, H_o , $\text{H}_{5,6}$, $\text{H}_{3,8}$, H_{Spacer}); 7.40 (d, 12 H, H'_o); 6.30 (d, 12 H, H_m); 5.90 (d, 12 H, H_e); 4.96 (s, 12 H, H_{OCH_2}).

Makrocyclisierung zu **5**⁺, **6**²⁺ und **7**³⁺: Eine entgaste Suspension von Cs_2CO_3 (1.6 g, 5 mmol) in 150 mL DMF wird bei 60–65 °C unter Argon innerhalb von 24 h mit einer Umkehrkanüle zu einer Lösung von $3(\text{BF}_4)_3$ (921 mg, 0.32 mmol) und dem Diioderivat des Pentaethylenglycols **4** (485 mg, 1.06 mmol) in 350 mL DMF gegeben. Die dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle zeigt, daß **4** schneller als **3**³⁺ umgesetzt wird. Nach einer weiteren Zugabe von **4** (470 mg, 1.03 mmol) in 50 mL DMF innerhalb von 4 h wird noch 24 h bei ca. 60 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt nach einer beschriebenen Methode [9]. Die Reaktionsmischung wurde durch zahlreiche säulenchromatographische Trennungen (Silicagel, Eluens: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:1 bis 100:5 v/v) erfolgreich gereinigt. Neben einem erheblichen Anteil an unlöslichen Produkten und wieder gewonnenem Käfig **1** konnten 52.2 mg **5**⁺ (8 % Ausb., Eluens: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:1), 35.3 mg **6**²⁺ (4 % Ausb., Eluens: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:1.5) und 5.5 mg von **7**³⁺ (0.5 % Ausb., Eluens: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 100:2–4) isoliert werden.

5⁺: Braunroter Feststoff. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): (siehe Tabelle 1). ES-MS: *m/z* = 1951.3, 976.8 und 651.2 entsprechend **5⁺**, **5⁺H⁺** und **5⁺2H⁺**. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} (nm, [ε]): 442 [2668]; 422 [2683]; 321 [96229]; 284 [159557]; 239 [120286].

6²⁺: Purpurfarbener Feststoff. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): (siehe Tabelle 1). (ES-MS): *m/z* = 1290.7 und 861.3 entsprechend **6²⁺** und **6²⁺H⁺**. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} (nm, [ε]): 438 [5055]; 323 [97502]; 287 [151287]; 248 [151287].

7³⁺: Purpurfarbener Feststoff. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): (siehe Tabelle 1). ES-MS: *m/z* = 1070.5 entsprechend **7³⁺**. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} (nm, [ε]): 444 [5870]; 325 [94147]; 284 [126626]; 247 [141444].

Eingegangen am 2. April 1993 [Z 5970]

- [1] H. L. Frisch, E. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789–3795.
- [2] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, 1971.
- [3] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bioorganic Chemistry Frontiers*, Vol. 2, Springer, Berlin, 1991, S. 195–248.
- [4] J. Y. Ortholand, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1402–1403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1394–1395; P. R. Aston, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *ibid.* **1989**, *101*, 1404–1408 bzw. **1989**, *28*, 1396–1399.
- [5] F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1619–1622; C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303–5311.
- [6] P. R. Ashton, A. S. Reeder, N. Spencer, J. F. Stoddart, persönliche Mitteilung. Wir danken Professor J. F. Stoddart, University of Birmingham, für die Zusendung von Manuskripten über seine neuesten Arbeiten.
- [7] D. M. Walba, *Graph Theory Topol. Chem. Colloq. Pap. Int. Conf.* **1987**.
- [8] F. Vögtle, I. Lüer, V. Balzani, N. Armarelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1367–1370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1333–1336.
- [9] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 503–512.

Die Strukturen von Tris(8-dimethylamino-1-naphthyl)phosphan und Tris[2-(dimethylamino-methyl)phenyl]phosphan: der kristallographische Nachweis von siebenfach koordiniertem Phosphor

Von Claude Chuit, Robert J. P. Corriu*, Pascal Monforte, Catherine Reyé, Jean-Paul Declercq und Antoine Dubourg

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Anschluß an unsere Arbeiten über die Chemie hyperkoordinierter Siliciumverbindungen^[1] untersuchen wir nun die Fähigkeit von Phosphor, seine Koordinationszahl durch intramolekulare Koordination zu erweitern. Zu diesem Thema wurde überraschenderweise erst wenig publiziert^[4, 7]. Eine Ausnahme bilden lediglich Phosphorane, bei denen intramolekulare Koordination nachgewiesen wurde^[2–6]. Obwohl bereits Phosphane synthetisiert worden sind, bei denen die Anordnung einer N-Donorgruppe eine intramolekulare Chelatbildung ermöglicht^[8–13], wurde die Möglichkeit einer derartigen Wechselwirkung nur selten in Erwägung gezogen^[14]. Wir berichten nun über Synthese, strukturelle Charakterisierung und Reaktionsverhalten von Phosphanen, in denen eine Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphoratoms durch drei intramolekulare N-P-Donorbindungen vorliegt.

Das Phosphan **1** wurde in einer Ausbeute von 67% durch die Umsetzung von PBr₃ mit (8-Dimethylamino-1-naph-

thyl)lithium^[15] im Überschuß erhalten und massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch identifiziert. Im ¹H-NMR-Lösungsspektrum sind die drei NMe₂-Gruppen äquivalent: Die beiden Singulets gleicher Intensität sind zwei Sätzen diastereotoper Methylgruppen zuzuordnen, die auf eine Koordination der Stickstoffatome an das Phosphoratom zurückzuführen sind. Bei Temperaturerhöhung (90 °C, 250 MHz) bleibt das ¹H-NMR-Spektrum von **1** unverändert.



Den Beweis für die intramolekulare Koordination der drei NMe₂-Gruppen an das Phosphoratom lieferte eine Röntgenstrukturanalyse^[16]. Im Kristall haben die Moleküle **1** Schraubenform (Abb. 1) mit einer pseudo-dreizähligen Drehachse, während dem Triphenylphosphanmolekül jegliche Symmetrie fehlt^[17]. Die pyramidale Anordnung um das

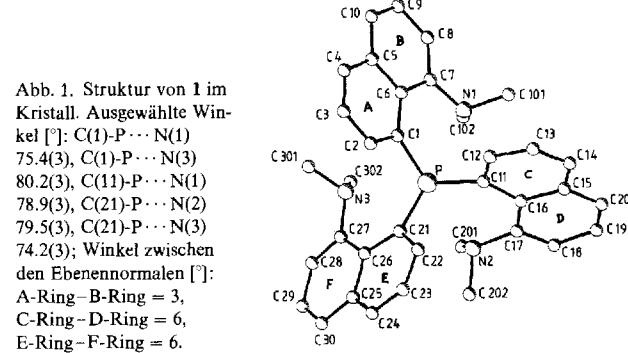


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Winkel [°]: C(1)-P-C(10) = 75.4(3), C(1)-P-C(3) = 80.2(3), C(11)-P-C(1) = 78.9(3), C(21)-P-C(2) = 79.5(3), C(21)-P-C(3) = 74.2(3); Winkel zwischen den Ebenennormalen [°]: A-Ring-B-Ring = 3, C-Ring-D-Ring = 6, E-Ring-F-Ring = 6.

Phosphoratom bleibt mit C-P-C-Winkeln von 106.6(3), 107.2(3) und 107.8(3)° (Mittelwert 107.2(3)°) erhalten; in Triphenylphosphan beträgt der mittlere C-P-C-Winkel 103.44°. Die Stickstoff-Phosphor-Abstände (2.805, 2.844 und 2.853 Å) sind deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien von N und P (3.4 Å)^[18], aber viel größer, als für eine kovalente N-P-Bindung zu erwarten (1.77 Å), so daß diese Bindungen als schwache koordinative Bindungen betrachtet werden können. Die Stickstoffatome koordinieren jeweils in *trans*-Stellung zu einer C-P-Bindung mit einem C-P-N-Winkel von 171.6°. Einige ausgewählte Torsionswinkel (Abb. 1) zeigen, daß die Naphthylgruppen annähernd planar bleiben.

Es ist bemerkenswert, daß die durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärte Struktur des Silans **2**^[19] derjenigen von **1** entspricht, wobei das Wasserstoffatom am Silicium die Stelle des freien Elektronenpaares am Phosphor einnimmt. Die Bindungswinkel sind sehr ähnlich: Die C-Si-C-Winkel liegen zwischen 104.8(4) und 107.6(4)° (Mittelwert 105.7(4)°) und die Si-N-Abstände zwischen 2.876 und 2.928 Å.

Da die intramolekulare Koordination der NMe₂-Gruppen in **1** durch die starre 8-Dimethylamino-1-naphthyl-Gruppen erleichtert wird, wollten wir ein weiteres möglicherweise dreifach chelatisiertes Phosphan herstellen, bei dem der Koordinationsligand – 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl – eine flexiblere Struktur aufweist^[20].

[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, Dr. C. Chuit, P. Monforte, Dr. C. Reyé
Université de Montpellier II
Sciences et Techniques du Languedoc, URA 1097
Place Eugène Bataillon, case 007
F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)
Telefax: Int. +67143888
Prof. Dr. J.-P. Declercq
Université de Louvain-la-Neuve (Belgien)
Dr. A. Dubourg
Université de Montpellier I (Frankreich)