

ategie auch zum Aufbau von Systemen mit anderen Übergangsmetall-Ionen, Aminosäuren und anorganischen Oxiden zu übertragen.

Experimentelles

Die Cu(His)/Zeolith-Y-Komplexe wurden ausgehend von Zeolith Na-Y (Ventron, Si:Al-Verhältnis 2,49:1 und Kationenaustauschkapazität von $4,32 \text{ mÄq g}^{-1}$) hergestellt. Der Zeolith Na-Y wurde durch zweimaligen Ionenaustausch mit 1 M NaCl -Lösung in seine Na^+ -Form gebracht, gewaschen, bis kein Cl^- mehr nachweisbar war, und an Luft bei Raumtemperatur ca. 12 h getrocknet. Der Ionenaustausch in den so präparierten Zeolithen wurde in einer Lösung von Cu(His) in bidestilliertem Wasser bei einem konstanten pH-Wert durchgeführt. Danach wurden die Proben zentrifugiert, der Rückstand gewaschen und bei 60°C ca. 12 h getrocknet. Der Gehalt an Na^+ und Cu^{2+} wurde durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) aus Lösungen mit definierten Mengen an Zeolithmaterial in $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ermittelt. Die AAS-Messungen wurden an einem Gerät von Instrumentation Laboratory mit einer Distickstoffoxid/Acetylenflamme durchgeführt. Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen stand ein Gerät der Firma Jeol (Superprobe 733) zur Verfügung, während die DRS-Messungen an einem Varian-Cary-5-UV-VIS-NIR-Spektrophotometer bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Die diffusen Reflexionsspektren wurden gegen einen Halogenkohlenwasserstoffstandard für weiße Reflexion im Bereich von 2200–200 nm aufgenommen. Die Computerauswertung der Spektren gliederte sich wie folgt: 1. Subtraktion der Grundlinie; 2. Umrechnung in Wellenzahlen und 3. Berechnung der Kubelka-Munk(KM)-Funktion. Für die ESR-Spektroskopie wurde ein Bruker ESP300E-Spektrometer (X-Band ca. 9,5 GHz) verwendet. Die quantitativen ESR-Ergebnisse wurden durch Vergleich mit Cu(Acetylacetonat)/KCl als Referenzsubstanz (Spindichte: 10^{16} – $10^{20} \text{ Cu}^{2+} / \text{g}^{-1}$) erhalten. Die Molekülmodelle wurden mit der Software Hyperchem von Autodesk angefertigt.

Eingegangen am 7. März,
ergänzte Fassung am 3. Mai 1995 [Z 7769]

Stichworte: Aminosäuren · Enzymmimetica · Katalyse · Kupferverbindungen · Zeolithe

Synthese und Struktur eines nanodimensionierten Multicyclopans: das "Kuratowski-Cyclophan" – ein Beispiel für ein achirales, nichtplanares $K_{3,3}$ -Stereoelement**

Chao-Tsen Chen, Peter Gantzel, Jay S. Siegel*, Kim K. Baldridge, Robin B. English und Douglas M. Ho

Bei dem Bemühen, polycyclische Moleküle mit Dimensionen im Nanometerbereich zu synthetisieren, werden Chemiker zunehmend mit Problemen der molekularen Verflechtung konfrontiert^[1]; damit stellt sich die wichtige Aufgabe, topologische Stereokontrolle zu erreichen^[2]. Die Synthese von Molekülen mit der Form von Möbius-Leitern^[3], Kleeblattknoten^[4] und Catenanen^[5] (Abb. 1) veranschaulicht dies^[6]. Möbius-Leitern



Abb. 1. Topologisch definierte Syntheseeziele: Möbius-Leiter (links), Kleeblattknoten (Mitte) und Catenan (rechts).

gehören zu einer Gruppe von Strukturen mit einem nichtplanaren Graphen als topologischem Strukturelement^[7]. Das Stereoelement der Möbius-[3]Leiter umfaßt zwei Sätze von drei Punkten (Atomen), wobei jeder Punkt des einen mit jedem Punkt des anderen Satzes verbunden ist; dieses Element wird als $K_{3,3}$ bezeichnet^[8,9]. Generell weisen topologische Stereoelemente bestimmte Symmetrie- und Verknüpfungsmuster auf, wobei im Fall der Möbius-[3]Leiter das $K_{3,3}$ -Element chiral ist. Über die gezielte Konstruktion eines Makrocyclopans, das durch ein achirales $K_{3,3}$ -Stereoelement beschrieben wird, wurde bisher noch nicht berichtet^[10,11]. Wir beschreiben nun das Design, die Synthese und die strukturelle Charakterisierung eines achiralen (D_{2d} -)Makrocyclopans, das dem nichtplanaren $K_{3,3}$ -Molekülgraphensatz zuzurechnen ist.

Das Kuratowski-Cyclophan **1**^[12], ein polycyclisches Makrocyclophan, enthält einen gestreckten, nadelförmigen Kern aus acht aromatischen Ringen (**2**), wobei die flankierenden Ringe paarweise durch vier 2,7-Dihydroxynaphthalin-Reste über die Molekülmittlebene verbunden sind. Der $K_{3,3}$ -Subgraph ist dem Molekülgerüst dergestalt überlagert, daß die Scheitelpunkte der beiden unabhängigen Drei-Punkt-Sätze jeweils von einem

[*] Prof. Dr. J. S. Siegel, C.-T. Chen, P. Gantzel

Department of Chemistry
University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)
Telefax: Int. +619/534-5383
E-mail: jss@chem.ucsd.edu

Dr. K. K. Baldridge
San Diego Supercomputer Center
P.O. Box 85608, San Diego, CA 92186 (USA)
Telefax: Int. +619/534-5149
E-mail: kimb@sdsc.edu

R. B. English
Department of Chemistry, Rhodes University
Box 94, Grahamstown 6140 (Südafrika)

D. M. Ho
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, NJ 08544 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9307582; ASC-8902827) und der Alfred P. Sloan Foundation gefördert.

- [1] W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt, *Prog. Solid State Chem.* **1985**, 16, 1.
- [2] D. E. De Vos, P. P. Knops-Gerrits, R. F. Parton, B. M. Weckhuysen, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, 21, 185.
- [3] B. V. Romanovskii, *Proc. 5th Int. Symp. Rel. Homog. Heterog. Catal.*, VNU Science Press, **1986**, S. 343; R. F. Parton, L. Uytterhoeven, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 59, 395.
- [4] W. De Wilde, J. H. Lunsford, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 34, L229; K. Mizuno, J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3484.
- [5] D. R. Williams, *The Metals of Life: the Solution Chemistry of Metal Ions in Biological Systems*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1971**, S. 49.
- [6] R. A. Schoonheydt, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35(1), 129.
- [7] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, J. A. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, 272, 319; D. J. Cookson, M. T. Hayes, P. E. Wright, *ibid.* **1980**, 283, 682.
- [8] R. Lontie, *Copper Proteins and Copper Enzymes*, Vol. 1–3, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1984**.
- [9] R. Lontie, R. Witters in *Inorganic Biochemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. L. Eichhorn), Elsevier, Amsterdam, **1973**, S. 344.
- [10] P. L. Lovett-Janison, J. M. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1409.
- [11] W. E. Blumberg, B. L. Horecker, F. Kelly-Falcoz, J. Peisach, *Biochim. Biophys. Acta* **1965**, 96, 336.
- [12] T. P. Kruck, B. Sarkar, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 3563.
- [13] A. Cremers in *Molecular Sieves II* (Hrsg.: J. R. Katzer) (A.C.S. Symp. Ser. **1977**, 40, 179).
- [14] K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichimica Acta* **1979**, 12, 63.
- [15] P. Tressel, Dissertation, State University of New York, Buffalo, **1980**.

terminalen Benzolring und den beiden flankierenden Benzolringen der ihm gegenüberliegenden Terphenylkante gebildet werden (Abb. 2)^[13]. Die höchste Symmetrie ist D_{2d} , mögliche achi-rale Subsymmetrien sind C_{2v} , S_4 und C_8 .

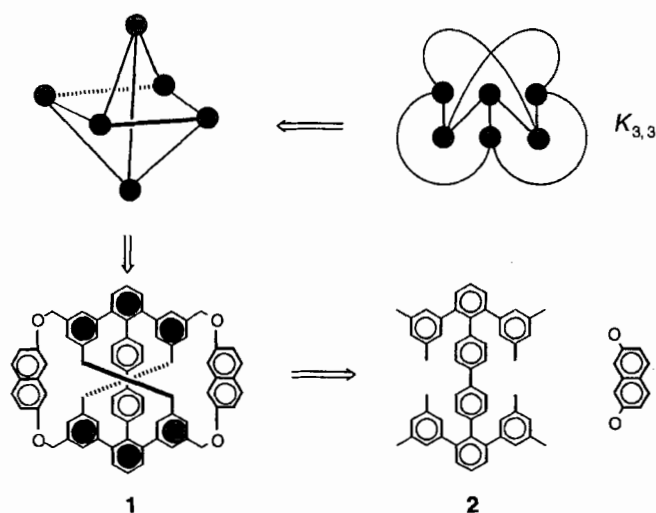


Abb. 2. Zusammenhang zwischen dem $K_{3,3}$ -Graphen und der Molekülstruktur von 1 sowie die Zerlegung von 1 in seine Komponenten.

Die der Synthese von 1 zugrundeliegende Strategie bestand darin, zunächst den Kern herzustellen und dann in einem Syntheseschritt acht Bindungen und vier Ringe zu bilden. Der symmetrische Octaphenylkern selbst ist auf zwei konvergenten Wegen zugänglich: Zum einen kann man sich den Kern in zwei Quaterphenyl-Teile zerlegt denken, zum anderen aber auch in einen Biphenyl- und zwei *m*-Terphenyl-Teile (Abb. 3). Solche

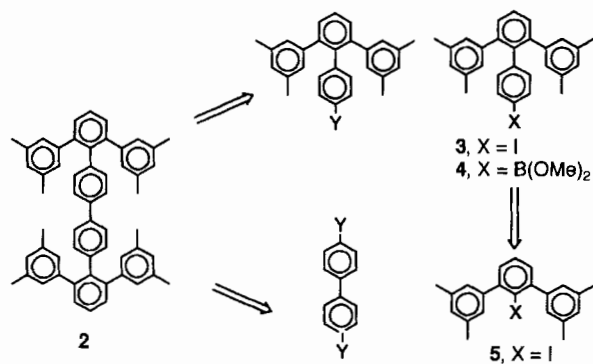
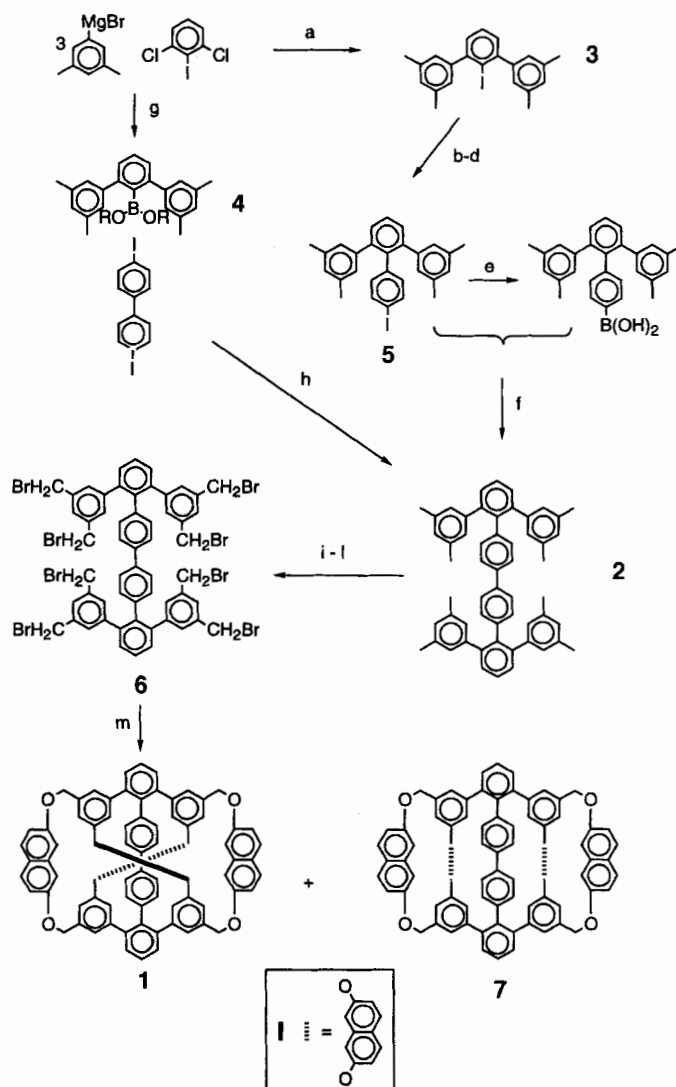


Abb. 3. Retrosynthetische Analyse des Octaphenylkerns 2.

Terphenyl- "Halbmonde" sind über Benzin-Zwischenprodukte durch die Umsetzung von 1,3-Dichlor-2-iodbenzol mit einem Aryl-Grignard-Reagens im Überschuß bequem zugänglich (Hart-Reaktion^[14]).

In Schema 1 ist die Synthese zusammengefaßt. Führt man eine Hart-Reaktion mit der 3,5-Dimethylphenyl-Grignard-Verbindung und 1,3-Dichlor-2-iodbenzol durch und beendet sie mit Iod oder Borsäuretrimethylester, erhält man direkt die Terphenyl-Halbmonde 3 bzw. 4. Ullmann-Kreuzkupplung von 3 mit 4-Iodnitrobenzol, anschließende Reduktion der Nitrogruppe mit Eisen und Sandmeyer-Substitution ($NH_2 \rightarrow I$) führen zum Quaterphenyl 5^[15]. Eine Hälfte von 5 wird in die Borsäure



Schema 1. a) I_2 ; b) 4-Iodnitrobenzol, Kupferbronze; c) Fe, HCl; d) $NaNO_2$, HCl, KI/H_2O ; e) BuLi, $B(OMe)_3$, Sproz. HCl; f) $[Pd(PPh_3)_4]$; g) $B(OMe)_3$; h) $[Pd(PPh_3)_4]$; i) $KMnO_4$, Pyridin/Wasser; j) Thionylchlorid, Methanol; k) $LiAlH_4$, THF, Rückfluß; l) PBr_3 , Benzol (Pyridin); m) 2,7-Dihydroxynaphthalin, Cs_2CO_3 , *N,N*-Dimethylacetamid.

umgewandelt und mit der anderen Hälfte in einer Palladium-vermittelten Katalyse (Suzuki-Reaktion) zum Octamethylocta-phenyl-Kern 2 kreuzgekuppelt (Tabelle 1). Direkte Suzuki-Kupplung von 4 mit 4,4'-Diiodbiphenyl liefert 2 in einem Schritt. Die Umwandlung der acht Methylgruppen von 2 in Brommethylgruppen verläuft in vier Schritten (Oxidation mit Permanganat/Pyridin, Methylesterbildung, Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und Bromierung mit Phosphortribromid/Benzol) und liefert 6 in 50% Gesamtausbeute (Tabelle 1). Makrocyclisierung von 6 mit vier Äquivalenten 2,7-Dihydroxynaphthalin ergibt die Makrocyclophane 7 und 1, die sich durch Flash-Chromatographie trennen lassen, in Ausbeuten von 10 bzw. 15% (Tabelle 1). Beide Produkte haben dieselbe relative Molekülmasse und die gleiche Zahl und Art von 1H - und ^{13}C -NMR-Signalen, was darauf hindeutet, daß sowohl die Cyclisierung zur D_{2h} - als auch die zur D_{2d} -Verbindung abläuft.

Semiempirische Berechnungen ergaben für 7 und 1 als energieminierte Strukturen solche mit D_2 - bzw. S_4 -Symmetrie^[16]. Unter Verwendung des AM1-Hamilton-Operators bestimmt, liegt die Energie von 7 um 2.3 kcal mol⁻¹ höher als die von 1.

Tabelle 1. Physikalische Daten von **1**, **2**, **6** und **7**.

<p>1: Schmp. > 300 °C (Zers.); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.86 (d, J = 13 Hz, 8H), 4.93 (d, J = 8 Hz, 4H), 5.14 (d, J = 13 Hz, 8H), 5.39 (d, J = 8 Hz, 4H), 6.74 (d, J = 2 Hz, 8H), 6.89 (dd, J = 9, 2 Hz, 8H), 6.97 (br. s, 8H), 7.14 (s, 4H), 7.35–7.45 (m, 6H), 7.68 (d, J = 9 Hz, 8H); ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 69.7, 106.7, 117.3, 121.5, 124.6, 125.7, 127.3, 127.5, 127.8, 129.2, 131.2, 135.9, 137.4, 138.7, 139.9, 140.6, 141.4, 141.9, 157.4; IR (KBr): ν̄ = 1620, 1590, 1500, 1380, 1200 cm⁻¹; FAB-MS (niedrigauflösend): m/z: 1347, 1191, 1035, 721</p> <p>2: ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 2.13 (s, 24H), 6.70 (s, 8H), 6.76 (s, 4H), 6.83 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.15 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.41 (s, 6H); ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 21.1, 125.1, 127.1, 127.6, 127.9, 129.3, 131.8, 136.8, 138.0, 138.6, 138.7, 141.8, 142.0; IR (KBr): ν̄ = 1600, 1570, 1500, 1450, 1060 cm⁻¹; FAB-MS (hochauflösend): m/z: 722.3890 (M⁺, C₅₆H₅₂, erfordert 722.39125); C,H-Analyse: ber. für C₅₆H₅₂: C 92.77, H 7.23; gef. C 91.15, H 6.99</p> <p>6: Schmp. > 300 °C (Zers.); ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 4.29 (s, 16H), 6.76 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.04 (d, J = 1.03 Hz, 8H), 7.15 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.16 (d, J = 1.03 Hz, 4H), 7.45–7.50 (m, 6H); ¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, [D₆]Benzol): δ = 32.7, 126.5, 127.7, 128.3, 129.99, 130.03, 131.8, 137.8, 138.1, 139.0, 139.2, 140.9, 143.0; IR (KBr): ν̄ = 1600, 1500, 1440, 1210 cm⁻¹; FAB-MS (hochauflösend): m/z: 1354.98 (M⁺, C₅₆H₄₂Br₈, erfordert 1354.78)</p> <p>7: Schmp. > 300 °C (Zers.); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.92 (d, J = 13 Hz, 8H), 5.01 (d, J = 13 Hz, 8H), 5.79 (d, J = 8 Hz, 4H), 6.19 (d, J = 8 Hz, 4H), 6.82 (d, J = 2 Hz, 8H), 6.85 (br.s, 8H), 7.11 (dd, J = 9, 2 Hz, 8H), 7.50 (t, J = 7 Hz, 2H), 7.52 (s, 4H), 7.55 (d, J = 7 Hz, 4H), 7.63 (d, J = 9 Hz, 8H); IR (KBr): ν̄ = 1630, 1605, 1510, 1250 cm⁻¹; FAB-MS (niedrigauflösend): m/z: 1347</p>

Die ideale D_{2d}-Struktur von **1** entspricht einem stationären Punkt, ca. 14 kcal mol⁻¹ energiereicher als die S₄-Konformation. Wenn auch das S₄-Konformer das bei weitem stabilste ist, sind dynamisch doch eine Vielzahl von Konformationsminima zugänglich. Dieses dynamische Verhalten ist auch für die höhere Symmetrie verantwortlich, die aus der Entartung der NMR-Signale abgeleitet wurde.

Kristalle von **1** und **7** wurden aus Benzol/Hexan gewonnen und röntgenographisch analysiert^[19]. Die Beugungsdaten von **7** sind in Einklang mit der Raumgruppe *Pbcn* mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Strukturlösung mit Direkten Methoden ergab, daß es sich bei **7** um das "D_{2h}"-symmetrische Isomer handelt. Die Daten von **1** wurden unter der Annahme einer *P1*-Raumgruppe mit vier Molekülen pro Elementarzelle gesammelt. Eine Lösung in Übereinstimmung mit einer "D_{2d}"-symmetrischen Verknüpfung wurde vorgeschlagen^[20]. Diese Lösung ließ sich bis zu einem R-Wert von 0.148 verfeinern. Ein Fehlordnungmodell unter Verwendung der chemisch vernünftigen Geometrie aus den AM1-Rechnungen ließ sich bis zu einem ähnlich kleinen R-Wert verfeinern. Weder **7** noch **1** nehmen im Kristall die Idealsymmetrie an; **7** befindet sich auf einer zweizähligen Achse und **1** in einer allgemeinen C₁-Position. Betrachtet man nur die molekulare Geometrie, ist **1** in Übereinstimmung mit den Berechnungen ungefähr S₄-symmetrisch (Abb. 4). **1** und **7** kristallisieren mit zwei Molekülen des Lösungsmittels Benzol pro Makrocyclophan. Im Fall von **7** befinden sich diese in zangenförmigen Bereichen des Wirtmoleküls (Abb. 5), wobei sie so angeordnet sind, daß maximale anziehende π-π-Wechselwirkungen erzielt werden^[21]. Im Fall von **1** bilden die Benzolmoleküle einen fischgrätenartig geformten Kanal, um den Raum zwischen den Wirtmolekülen auszufüllen^[22].

Die Dimensionen dieser kompliziert ineinander verschlungenen Makrocyclophane liegen im Nanometerbereich, was die Länge betrifft, und im Kilodaltonbereich, was die Masse angeht. Dennoch können sie schnell und mit klar definierter relativer Molekülmasse synthetisiert werden, lassen sich durch eine Reihe von Computeralgorithmen genau beschreiben und können durch Röntgenstrukturanalyse bis zu atomarer Auflösung charakterisiert werden. Der Octaphenylkern von **1** kann als Baustein für den Entwurf von 10 kDa-Molekülen dienen, die

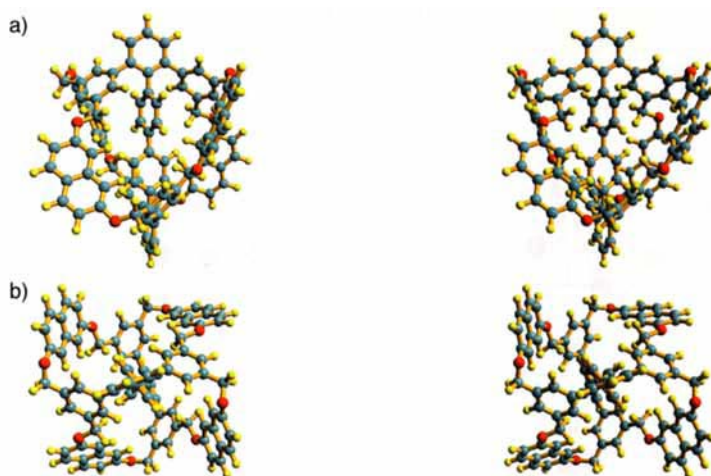


Abb. 4. Stereobild von **1** a) senkrecht, b) entlang der langen Molekülachse (AM1-Rechnung).

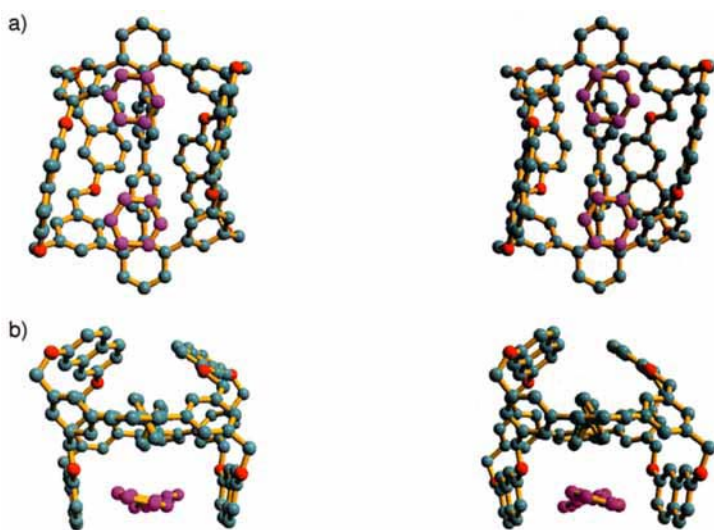


Abb. 5. Stereobild von **7** a) senkrecht, b) entlang der langen Molekülachse (Röntgenstrukturanalyse).

Längen von 10 nm erreichen. Die Synthese von **1** und **7** weist daher den Weg zur Entwicklung von Molekülen mit neuen Dimensionen und Architekturen.

Eingegangen am 2. Mai 1995 [Z 7962]

Stichworte: Cyclophane · Makrocyclen · Supramolekulare Chemie

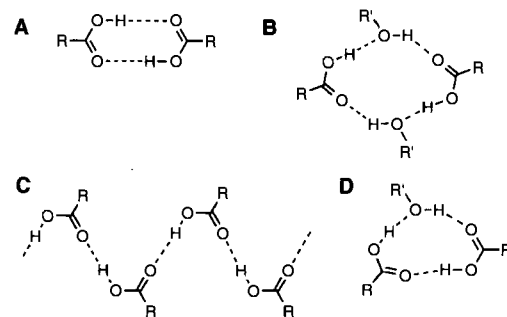
- [1] a) J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1961; b) *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304; c) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathais, C. T. Seto, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37; d) G. M. Whitesides, J. P. Mathais, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
- [2] a) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319; b) N. Van Gulick, *New J. Chem.* **1993**, 17, 619; c) V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1973**, 42, 452.
- [3] a) D. M. Walba, R. M. Richards, S. P. Sherwood, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6213; b) D. M. Walba, R. M. Richards, R. C. Haltiwanger, *ibid.* **1982**, 104, 3219.
- [4] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 189; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1990**, 102, 1202 bzw. **1990**, 29, 1154; c) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, A. de Cian, J. Fisher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2231.

- [5] Aus einer reichen Auswahl an eleganten Synthesen seien die folgenden hervorgehoben: a) Olympiaden ([5]-Catenan): D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1286; b) ein verdilltes [2]Catenan: J.-F. Nieren-garten, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 375; c) [2]Catenane, deren Synthese durch H-Brücken-Bildung unterstützt wurde: C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303; F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1619.
- [6] Es ist von überragender Bedeutung, daß man sich bei der Beschäftigung mit der topologischen Stereochemie stets vergegenwärtigt, daß die "Topologie" einer Struktur erheblich von der Definition der Verknüpfungen abhängt, die wiederum vom Kontext der Strukturdiskussion beeinflusst werden. In einem trivialen Sinn ist auch kristallines Natriumchlorid reich an topologischen Netzen. Ohne neuartige Strukturentwürfe, chemische Synthesen und/oder molekulare Eigenschaften als Motivation geht die Bedeutung solcher Arbeiten für die Chemie verloren.
- [7] D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3161.
- [8] Die mathematische Graphentheorie unterscheidet zwei fundamentale nichtplanare Graphen, den K_5 -Graphen [9], bei dem fünf Punkte die maximal mögliche Zahl an Verknüpfungen eingehen, und den $K_{3,3}$ -Graphen, bei dem zwei Sätze aus je drei Punkten maximal kreuzverknüpft sind. Siehe dazu F. Harary, *Graph Theory*, Addison-Wesley, Reading, MS, USA, 1969.
- [9] Für Moleküle, die mit dem K_5 -Graphen zu beschreiben sind, siehe: a) chiral: H. E. Simmons, III, J. E. Maggio, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 287; S. A. Benner, J. E. Maggio, H. E. Simmons, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1581; b) achiral: D. Kuck, A. Schuster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1192.
- [10] Liang und Mislow haben unter anderem die Strukturen von Koordinationsverbindungen und Eisen-Schwefel-Clustern analysiert und dabei alternative achirale $K_{3,3}$ -Moleküle gefunden, die sie im Zusammenhang mit einer Klassifizierung topologischer Moleküle diskutieren: C. Liang, K. Mislow, *J. Math. Chem.* **1994**, *15*, 245.
- [11] Für eine Diskussion des kompletten molekularen Graphen und seiner Bedeutung für Betrachtungen zur chemischen Verknüpfung und Topologie siehe K. Mislow, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1977**, *86*, 595.
- [12] Verbindung **1** wurde nach dem Mathematiker Casimir Kuratowski benannt, der als erster bewiesen hat, daß K_5 und $K_{3,3}$ die fundamentalen nichtplanaren Graphen sind und daß jeder andere nichtplanare Graph einen oder beide davon enthalten muß: C. Kuratowski, *Fund. Math.* **1930**, *15*, 271.
- [13] Wenn man die Scheitelpunkte des Graphen mit vollständigen Benzolringen gleichstellt, wie wir es in Abb. 2 getan haben, ergibt sich eine Darstellung, die nur auf $K_{3,3}$ zurückgeführt werden kann. Liang und Mislow haben unsere Struktur mit spezifischen Atomen als Scheitelpunkten analysiert; die zusätzlichen Ringwege führen zu einem Graphen, dessen Verknüpfung auf K_5 oder $K_{3,3}$ zurückgeführt werden kann [10]. Die Möglichkeit, daß Graphen den K_5 - und den $K_{3,3}$ -Subgraphen enthalten können, ist eine anschauliche Demonstration; siehe R. J. Trudeau, *Dots and Lines*, Kent State University Press, **1976**, S. 91.
- [14] C.-J. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162.
- [15] a) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513; b) R. B. Miller, S. Dugar, *Organometallics* **1984**, *3*, 1261; c) M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5093.
- [16] Alle Molekülstrukturberechnungen wurden unter Verwendung der semiempirischen numerischen Gradienten-Technik in GAMESS [17] durchgeführt, die auf Konzepten in MOPAC 6.0 [18] basieren. Wir haben den AMI-Hamilton-Operator [18c] verwendet, von dem bekannt ist, daß er bei Verbindungsklassen wie der hier besprochenen vernünftige Strukturresultate liefert.
- [17] a) M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bull.* **1990**, *10*, 52; b) M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, Jr., *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- [18] a) J. J. P. Stewart, *MOPAC 6.0 Programm 455*, QCPE, Bloomington, IN; b) *J. Comput.-Aided Mol. Design* **1990**, *4*, 1; c) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [19] a) **1**: $C_{96}H_{66}O_8 \cdot 2C_6H_6$, farbloser Kristall, $0.4 \times 0.4 \times 0.4$ mm, $a = 20.308(8)$, $b = 20.805(2)$, $c = 23.033(5)$ Å, $\alpha = 91.25(4)$, $\beta = 93.56(3)$, $\lambda = 112.81(3)^\circ$, $V = 8942(7)$ Å³, $\rho_{\text{calc.}} = 1.099$ g cm⁻³, $Z = 4$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, Siemens-R3m-Diffraktometer ($4.0 < 2\theta < 50.0$), 23360 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0207$) und 10444 als beobachtete eingestufte Reflexe ($F > 4.0\sigma(F)$), 578 verfeinerte Parameter, Direkte Methoden, $R = 0.15$ ($R_w = 0.19$), max./min. Restelektronendichte $0.95/-0.80$ e Å⁻³, $\text{Goof} = 3.31$; b) **7**: $C_{96}H_{66}O_8 \cdot 2C_6H_6$, farbloses Plättchen, $0.12 \times 0.12 \times 0.38$ mm, $a = 24.640(8)$, $b = 12.463(2)$, $c = 25.802(5)$ Å, $V = 7924(3)$ Å³, $\rho_{\text{calc.}} = 1.261$ g cm⁻³, $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbcn$, Siemens-P4-Diffraktometer ($4.0 < 2\theta < 50.0$), 7020 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0244$) und 1395 als beobachtet eingestufte Reflexe ($F > 3.0\sigma(F)$), 253 verfeinerte Parameter, Direkte Methoden (XS-TREF), $R = 0.0659$ ($R_w = 0.0649$), max./min. Restelektronendichte $0.23/-0.25$ e Å⁻³, $\text{Goof} = 0.79$. c) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [20] Nach vielen Versuchen in mehreren Laboratorien sandten wir unsere Beugungsdaten an George Sheldrick, Göttingen, der mit einer Testversion seiner Direkte-Methoden-Software die Lösung vorschlug, die sich bis auf einen R -Wert unter 0.20 verfeinern ließ. Dies machte es uns möglich, ein Fehlordnungsmodell auf der Basis computerberechneter Geometrien zu entwickeln.
- [21] a) M. Nishio, M. Hirota, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7201; b) F. Cozzi, J. S. Siegel, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- [22] Zu einer ähnlichen Lösungsmittel-Packung siehe M. D. Radcliffe, A. Gutierrez, J. F. Blount, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 682.

Selbstorganisation von 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure) und einigen Analoga im Festkörper**

Sergei V. Kolotuchin, Edward E. Fenlon, Scott R. Wilson, Colin J. Loweth und Steven C. Zimmerman*

Die Synthese von organischen Verbindungen, deren Kristallstruktur man vorhersagen kann, ist nach wie vor für Chemiker eine Herausforderung^[1]. Besondere Aufmerksamkeit galt in letzter Zeit der gezielten Herstellung von Clathraten, die bei Trennvorgängen und für die Katalyse Anwendung finden könnten^[2]. Dabei ist die Wasserstoffbrückenbindung von Bedeutung^[3], da sie eine mäßig gerichtete intermolekulare Wechselwirkung ist, die die Nahordnung im Kristall beeinflussen kann. Im Idealfall bildet jede funktionelle Gruppe oder jeder Satz funktioneller Gruppen nur ein Wasserstoffbrückenbindungsmuster. Doch leider ist dies wegen des komplexen Wechselspiels der Kristallpackungskräfte eher unwahrscheinlich. Beispielsweise bilden Carbonsäuren zentrosymmetrische Dimere (Schema 1, A), aber es gibt auch andere Strukturtypen^[4]. Diese treten



Schema 1. Vier Wasserstoffbrückenbindungsmuster bei Carbonsäuren: A: symmetrisches Dimer, B: doppelt verbrücktes Dimer, C: Catemer, D: einfach verbrücktes Dimer.

allerdings selten auf. Wegen der vielen Berichte über Carbonsäuredimere sind Carbonsäuren attraktive Kandidaten für die gezielte Kontrolle der Nahordnung im Kristall^[1a].

[*] Prof. S. C. Zimmerman, S. V. Kolotuchin, E. E. Fenlon, Dr. S. R. Wilson, C. J. Loweth
Department of Chemistry, University of Illinois
600 S. Mathews Ave., Urbana, IL 61801 (USA)
Telefax: Int. + 217/244-9919

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 39782) gefördert.