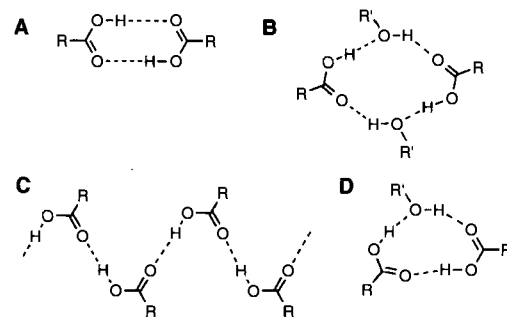


- [5] Aus einer reichen Auswahl an eleganten Synthesen seien die folgenden hervorgehoben: a) Olympiaden ([5]-Catenan): D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1286; b) ein verdilltes [2]Catenan: J.-F. Nierengarten, 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



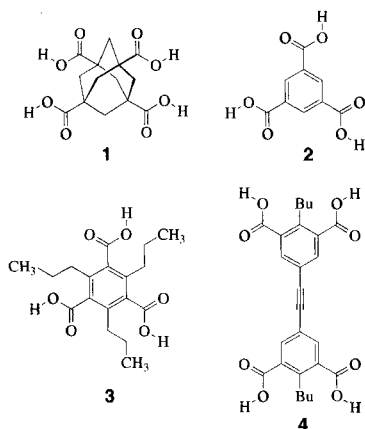
Schema 1. Vier Wasserstoffbrückenbindungsmuster bei Carbonsäuren: A: symmetrisches Dimer, B: doppelt verbrücktes Dimer, C: Catemer, D: einfach verbrücktes Dimer.

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.

Die Fernordnung könnte durch Verbindungen gesteuert werden, die zwei oder mehrere solcher funktioneller Gruppen in einer räumlich definierten Anordnung aufweisen. Zwei Paradebeispiele für diese Methode zum gezielten Aufbau von Netzen aus Wasserstoffbrückenbindungen sind Adamantantetracarbonsäure **1** und 1,3,5-Benzotricarbonsäure (Trimesinsäure) **2**, die dia-



mant-^[5] bzw. graphitartige Netze^[6] bilden. Kanäle oder Hohlräume treten hierbei infolge starker Durchdringung nicht auf. Bei **2** sind die wabenartigen Netzstrukturen der Trimesinsäuremoleküle gefaltet und die 14 Å großen Löcher durch eine wechselseitige dreifache Verkettung gefüllt. Hier beschreiben wir drei Methoden, die Durchdringung des Trimesinsäuregitters zu verhindern und so zu Hohlraumclathraten zu gelangen. Aufgrund der Ergebnisse kann beurteilt werden, inwieweit die Wasserstoffbrückenbindungen von Carbonsäurefunktionen und anderen verwandten funktionellen Gruppen eingesetzt werden können, um die Struktur von Kristallen zuverlässig zu beeinflussen.

Die erste Methode, die Durchdringung aufzuheben, beinhaltet die Kristallisation von Trimesinsäure in Gegenwart einer Gastverbindung, die effizient in die 14 Å-Kanäle eingebaut werden kann. Über einen Teilerfolg dieser Strategie berichteten 1987 Herbstein et al.^[7] Hierbei waren die eingelagerten Gastmoleküle wie *n*-Octan und Isooctan allerdings stark fehlgeordnet, so daß das Ziel, durch Ausrichten der wabenartigen Netze lange Kanäle zu konstruieren, nicht erreicht wurde. Mit *n*-Octan und Isooctan als Gastverbindungen betrug die Zahl der gestapelten zweidimensionalen Netze lediglich zwei bzw. drei.

Ein größeres und weniger flexibles Gastmolekül (z.B. eine polycyclische aromatische Verbindung) sollte demzufolge eine höher geordnete Struktur liefern, wobei die gestapelten wabenartigen Netze – so hofften wir – erhalten bleiben würden. Unter den vielen der getesteten aromatischen Gastverbindungen bildete Pyren durch langsames Verdampfen aus Ether/Ethanol problemlos einen Mischkristall, der für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet war (Abb. 1)^[8a]. Die großen Elementarzellen des monoklinen Gitters enthalten 16 Trimesinsäure-, 8 Pyren- und 16 Ethanolmoleküle. Die Struktur besteht aus gestapelten Schichten nicht durchdringender Netze, die durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden und oberflächlich betrachtet dem Wabenmuster der Trimesinsäure ähneln. Hier ist die Netzstruktur der Wasserstoffbrückenbindungen allerdings erweitert. Es liegen „unendliche“ Bänder vor, in denen jedes Trimesinsäuremolekül mit zwei weiteren in Form des Standard-Carbonsäuredimers verknüpft ist. Die Schichten entstehen durch Verknüpfung der verbleibenden Carbonsäurefunktionen über zwei Ethanolmoleküle unter Bildung eines

12gliedrigen wasserstoffverbrückten Rings (Schema 1, **B**). Die durch diese „aufgeweiteten“ Carbonsäuredimere gebildeten Löcher innerhalb einer Schicht sind mit je einem Pyrenmolekül sowie den Ethylresten zweier Ethanolmoleküle einer benachbarten Schicht gefüllt.

Die zweite Methode zur Aufhebung der Durchdringung beinhaltet die Funktionalisierung des Trimesinsäurekerns^[9]. Molecular-Modeling-Rechnungen ergaben, daß die wabenartigen Netze der 2,4,6-Tri-*n*-propyltrimesinsäure **3** zylindrische Löcher mit einem Durchmesser von etwa 6 Å aufweisen würden. Es blieb jedoch offen, ob diese sterisch stark gehinderten Carbonsäuren überhaupt Dimere bilden, ob solche Dimere zu hexagonalen Netzstrukturen führen und ob sich diese Schichten unter

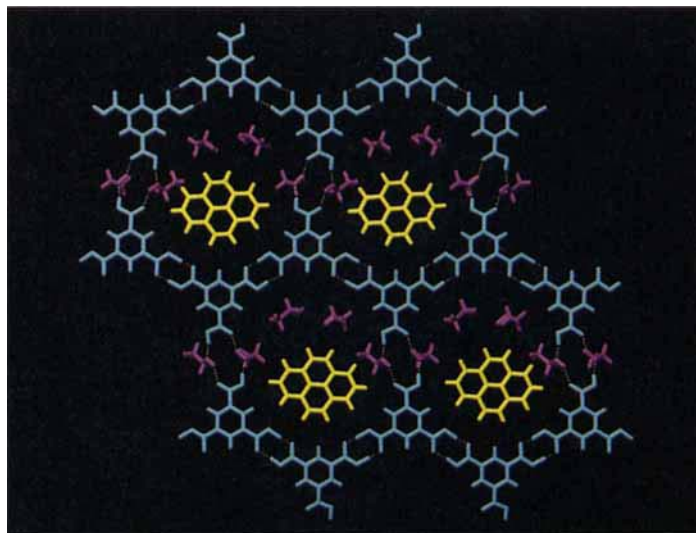


Abb. 1. Ausschnitt aus einer Schicht des Kristallgitters von [22 · Pyren · 2 EtOH] (hellblau: **2**, gelb: Pyren, violett: EtOH).

Bildung von Kanälen oder Hohlräumen stapelförmig anordnen würden. Beispielsweise ist bei 2,6-disubstituierten Benzoesäuren die Dimerisierung erschwert^[10]. Die Synthese von **3** geht von 1,3,5-Trichlorbenzol aus, das mit *n*-Propylmagnesiumbromid und [Ni(dppe)Cl₂] zu 1,3,5-Tripropylbenzol in 64% Ausbeute gekuppelt wurde^[11] (dppe = Ethan-1,2-diylbis(diphenylphosphan)). Erschöpfende Bromierung (62% Ausbeute) und anschließende Umsetzung mit Kupfer(I)-cyanid lieferten 2,4,6-Tricyan-1,3,5-tri-*n*-propylbenzol in 80% Ausbeute. Durch dessen Hydrolyse wurde über das intermediär gebildete Triamid die Säure erhalten (80 Gew.-% wäbr. H₂SO₄, 155 °C), die direkt mit Natriumnitrit (95 °C) zu **3** umgesetzt wurde. Die Reinigung von **3** gelang am besten über den Trimethylester (CH₂N₂, 41% Ausbeute bezogen auf das Nitril), wobei nicht umgesetzte Nitrile und Amide leicht chromatographisch abgetrennt werden konnten. Der Triester wurde durch Erwärmen mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Essigsäure zu **3** in 64% Ausbeute umgesetzt.

Durch langsames Verdampfen wurden sowohl aus Aceton als auch aus wäbrigem Ethanol Kristalle der Säure erhalten, die dieselbe Kristallstruktur aufweisen (Abb. 2)^[8b]. In der Struktur stehen alle Carbonsäuregruppen nahezu senkrecht zur Ebene des Benzolrings, wobei zwei eines jeden Moleküls Standard-Carbonsäuredimere bilden. Diese Verknüpfungen führen zu einem unendlichen Band ähnlich dem der Isophthalsäure^[12] und des oben beschriebenen Trimesinsäure-Einschlußkomplexes.

Statt ebenfalls normale Carbonsäuredimere zu bilden, wodurch hexagonale Netzstrukturen wie bei der Trimesinsäure entstünden, bilden die jeweils dritten Carbonsäuregruppen Ketten vom Typ C (Schema 1, Abb. 2). Es gibt bereits Beispiele für dieses

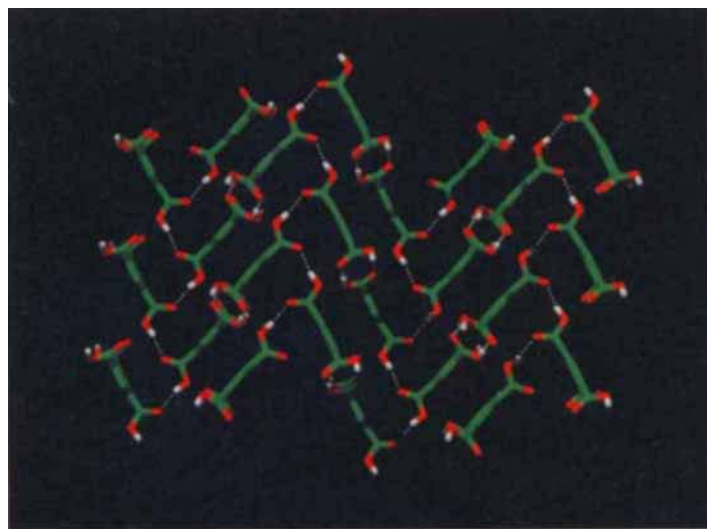


Abb. 2. Blick auf die Struktur von **3** im Kristall entlang der *b*-Achse. Dargestellt ist ein Bereich von $3a \times 2b \times 2c$ (die Propylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

außergewöhnliche, als „Catemer“ bekannte Muster der Wasserstoffbrückenbindungen, aber es wurde als selten eingestuft^[4]. In der vorliegenden Struktur können die jeweils dritten Carbonsäurefunktionen in jedem Bänderstapel mit denen in zwei benachbarten Stapeln wechselwirken. Es resultiert eine dichte Packung unter Erhalt der linearen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonsäuregruppen.

Im Cambridge Crystallographic Data File (CCDF, Version 5.09) wurde die Häufigkeit der Wasserstoffbrückenbindungsmuster **B–D** relativ zu der des Standard-Carbonsäuredimers **A** recherchiert^[13]. Mit der Randbedingung, daß der intermolekulare H–O–Abstand der O–H···O-Wechselwirkung kleiner als 2.8 Å und der O–H–O-Winkel größer als 90° sind^[14], wurden 709 Fälle (90%) mit dem Standard-Dimer **A**, 31 (4%) mit dem Catemer **C**, 39 (5%) mit dem doppelt verbrückten Dimer **B** und 9 (1%) mit dem einfach verbrückten Dimer **D** gefunden. Zwar spiegelt die Häufigkeit von 90% die ausgeprägte Begünstigung von **A** wider, doch steht diese Zahl für die obere Grenze, weil andere Packungsmuster nicht berücksichtigt wurden. Somit ist klar, daß Carbonsäuregruppen zwar bevorzugt zentrosymmetrische Dimere bilden, einige andere Anordnungen aber ebenfalls möglich sind.

Sehr verbreitet ist die auch in den Strukturen von [22 · Pyren · 2 EtOH], **3** und Isophthalsäure^[12] vorkommende Verknüpfung der 1,3-Benzoldicarbonsäureeinheiten durch Dimerisierung unter Bildung von Bändern. Bei den beiden hier beschriebenen Strukturen treten darüber hinaus die außergewöhnlichen Carbonsäurewechselwirkungen zwischen den jeweils dritten Carbonsäuregruppen auf, wodurch die Bänder verknüpft werden. Dieser Befund legte nahe, dieses vermeintliche Carbonsäuredimer durch eine kovalente Bindung zu ersetzen, wodurch zwei Isophthalsäureeinheiten eindeutig in der gewünschten Orientierung fixiert würden. Dazu wurde **4** durch palladiumvermittelte Kupplung von 5-Brom-2-butylbenzol-1,3-

dicarbonsäuredi-*tert*-butylester mit 2-Butyl-5-ethinylbenzol-1,3-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (30% Ausbeute) und nachfolgende Abspaltung der Schutzgruppen mit einer Mischung aus Ameisen- und Trifluoressigsäure (90% Ausbeute) synthetisiert^[11]. Kristalle der Tetracarbonsäure **4** wurden durch langsame Verdampfen einer Lösung in Tetrahydrofuran erhalten. Ihre Kristallstrukturanalyse zeigt das vorhergesagte Netz von Wasserstoffbrückenbindungen (Abb. 3)^[18c], bei dem zwei Schichten in Richtung der Achsen der Acetyleneinheiten geringfügig verschoben gestapelt sind. Vier Butylgruppen ragen in jedes der resultierenden Löcher und teilen diese in zwei Hohlräume, von denen jeder mit einem THF-Molekül besetzt ist. Die nächsten beiden Schichten sind ebenso gestapelt, aber relativ zum ersten Paar verschoben, so daß die THF-Moleküle in den Hohlräumen eingeschlossen werden. Die Methylgruppen von zwei der acht Butylgruppen in der Elementarzelle sind fehlgeordnet.

Die Anordnung von Carbonsäuren im Kristall ist von Leiserowitz^[4], Etter^[10b] und anderen^[10a, 15] intensiv studiert worden. Unsere Ergebnisse mit **2–4** sowie die hier beschriebenen CCDF-Recherchen deuten auf eine noch größere Vielfalt der Packungsmuster von Carbonsäuren hin, darunter auch durch die Einlagerung von ein oder zwei Hydroxygruppen aufgeweitete Dimerstrukturen. Obwohl die Standard-Carbonsäuredimere im Festkörper eindeutig bevorzugt werden, ist dieses Muster wahrscheinlich weniger strikt verwirklicht als bisher angenommen.

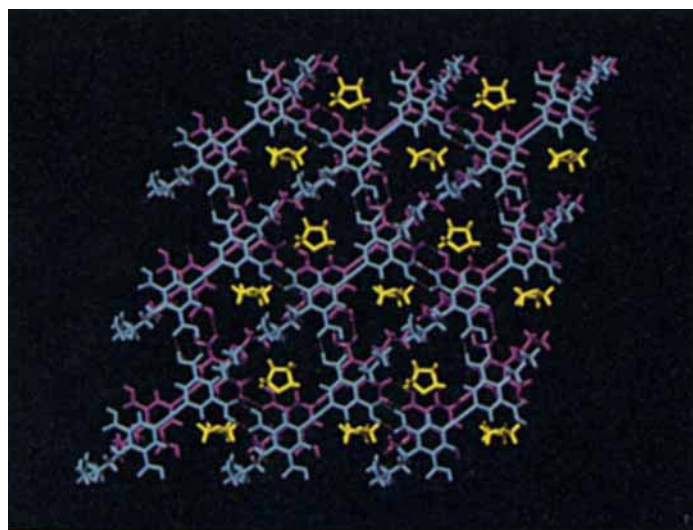


Abb. 3. Blick auf die Struktur von **4** · 2 THF im Kristall. Dargestellt ist ein Bereich von $2a \times 2b \times 0.5c$ entlang der *c*-Achse (hellblau, violett: **4**, gelb: THF).

men. Dieser Mangel an „geometrischer Beständigkeit“ resultiert wahrscheinlich daraus, daß die alternativen Strukturen günstigere Gesamtpackungsenergien aufweisen. Wir schlagen weiterhin vor, daß außergewöhnliche Muster dann häufiger auftreten, wenn das gewünschte H-Brücken-Gerüst porös ist und somit den Bestrebungen nach dichter Packung entgegensteht. Der gezielte Entwurf von **4**, das als Clathrat kristallisiert, berücksichtigte die Fernordnungseigenschaften, die Isophthalsäure bei der Bildung von Bändern aufweist. Wir untersuchen derzeit die Allgemeingültigkeit dieses Konzepts.

Eingegangen am 13. Mai 1995 [Z 7983]

Stichworte: Carbonsäuren · Clathrate · Kristall-Engineering · Wasserstoffbrücken

- [1] a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering*, Elsevier, New York, 1989; b) C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 397–407; c) J. C. MacDonal, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2383–2420; d) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 23, 283–288; G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2311–2327.
- [2] a) D. D. MacNicol, J. J. McKendrick, D. R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* 1978, 7, 65–87; b) H. Hart, L.-T. W. Lin, D. L. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 4043–4045; c) E. Weber, W. Seichter, I. Goldberg, *Chem. Ber.* 1990, 123, 811–820.
- [3] a) M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4696–4698; b) M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature (London)* 1993, 366, 324–327; c) K. Kobayashi, K. Endo, Y. Aoyama, H. Masuda, *Tetrahedron Lett.* 1993, 7929–7932; d) J. S. Moore, S. Lee, *Chem. Ind.* 1994, 5, 556–560.
- [4] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1976, 32, 775–802.
- [5] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3747–3754.
- [6] D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1969, 25, 5–19.
- [7] F. H. Herbstein, M. Kapon, G. M. Reisner, *J. Inclusion Phenom.* 1987, 5, 211–214.
- [8] a) [22 · Pyren · 2 EtOH]: Kristallabmessungen $0.2 \times 0.8 \times 0.8$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, $a = 28.128(5)$, $b = 16.550(3)$, $c = 14.725(4)$ Å, $\beta = 95.13(2)^\circ$, $V = 6827(11)$ Å³, $\rho_{\text{ver.}} = 1.391$ g cm⁻³, $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å), 9455 gemessene Reflexe, 6003 unabhängig, $R = 0.053$ (3425 Reflexe mit $I > 2.58\sigma(I)$), $R_w = 0.063$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86), 497 Parameter, Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Carbonsäure- und Hydroxy-H-Atome wurden lokalisiert und verfeinert, erschienen aber fehlgeordnet. Für die Anteile der verbleibenden H-Atome wurden idealisierte Positionen verwendet. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die volle Matrix gegen $|F|$ (SHELX-76), Restelektrendichte $0.56/-0.44$. b) 3: Kristallabmessungen $0.65 \times 0.55 \times 0.52$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$, $a = 7.082(2)$, $b = 16.381(4)$, $c = 15.853(3)$ Å, $V = 1839.1(8)$ Å³, $\rho_{\text{ver.}} = 1.215$ g cm⁻³, $3.58^\circ < \theta < 26.96^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å), 2160 gemessene Reflexe, 2050 unabhängig, $R1 = 0.0468$ (1599 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1168$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86), 175 Parameter, Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatompositionen, auch die der fehlgeordneten H-3 und H-4, wurden ausgehend von idealisierten Positionen verfeinert, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die volle Matrix gegen $|F^2|$ (SHELX-93), Restelektrendichte $0.295/-0.204$. c) 4: Kristallabmessungen $0.45 \times 0.24 \times 0.16$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 4$, $a = 13.937(5)$, $b = 13.971(5)$, $c = 14.967(6)$ Å, $\alpha = 86.47(3)^\circ$, $\beta = 79.94(3)^\circ$, $\gamma = 76.32(3)^\circ$, $V = 2787(2)$ Å³, $\rho_{\text{ver.}} = 1.283$ g cm⁻³, $1.52^\circ < \theta < 23.47^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å), 8631 gemessene Reflexe, 8238 unabhängig, $R = 0.0883$ (3111 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1844$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86), 721 Parameter, Schweratome wurden anisotrop verfeinert. C25 war fehlgeordnet mit einer gegen $0.55(2)$ konvergierenden relativen Besetzung. H-Atome wurden in fixierte idealisierte Positionen berücksichtigt, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die volle Matrix gegen $|F^2|$ (SHELX-93), Restelektrendichte $0.478/-0.395$. – 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.
- [9] Ermer und Lindenberg zeigten, daß die Einführung von Substituenten in 1 den Grad der Durchdringung reduziert und so zur Clathratbildung führt: O. Ermer, L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta* 1991, 74, 825–877.
- [10] a) G. R. Desiraju, B. N. Murty, K. V. R. Kishan, *Chem. Mater.* 1990, 2, 447–449; b) G. M. Frankenbach, M. C. Etter, *ibid.* 1992, 4, 272–278.
- [11] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und lieferten spektroskopische Daten, die mit ihren Strukturen in Einklang sind. Einzelheiten der Synthesen werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [12] J. L. Derissen, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1974, 30, 2764–2765.
- [13] Zur Codierung und Decodierung von Wasserstoffbrückenbindungsmustern: M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 120–126; *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 4601–4610; M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1990, 46, 256–262.
- [14] Zur Beschreibung dieses Abstandskriteriums siehe G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, 1991; T. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1994, 50, 348–357.
- [15] R. S. Miller, D. Y. Curtin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 6340–6349.

Die Formalpotentiale fester Metallhexacyanometallate**

Fritz Scholz* und Aleš Dostal

Zum ersten Mal können wir die Formalpotentiale einer Reihe fester Metallhexacyanometallate $(M^+)_n[M''(\text{CN})_6]_n$ ($M^+ = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $M' = \text{Ag}, \text{Al}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Pb}$; $M'' = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$) angeben, die durch festkörpervoltammetrische Messungen ermittelt wurden. Die experimentellen Werte lassen sich sowohl mit der polarisierenden Wirkung (Ionenpotentiale) der stickstoffgebundenen Metallionen M''^{n+} als auch mit der Freien Hydratationsenthalpie der Kationen M^+ erklären, welche bei der Reduktion von $[M''(\text{CN})_6]^{m-}$ -Ionen dieser Verbindungen in die Hohlräume der zeolithischen Festkörper eindringen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung stützen die Vorstellung einer verstärkten $M'' \rightarrow \text{C}-\pi$ -Rückbindung mit zunehmender Säure-Base-Wechselwirkung am Stickstoffatom der Cyanidionen.

Neben elektrochemischen Reaktionen mit Festelektrolyten^[1] fanden in letzter Zeit solche elektrochemischen Reaktionen zunehmende Beachtung, bei denen der Elektronentransfer mit einem Ionentransfer zwischen Festkörper und Elektrolytlösung gekoppelt ist, z.B. bei topotaktischen Reaktionen mit Ioneninsertion (oder Intercalation bei Schichtstrukturen)^[2], wie die Reaktionen des Berliner Blaus und anderer Metallhexacyanometallate^[3–5].

Wenn „Ox“ die oxidierte Form und „Red“ die reduzierte Form eines Metallions in einem Festkörper bezeichnet, und wenn M^+ das Kation ist, das bei der Reduktion des Metallions in den Festkörper inseriert, kann die Elektrodenreaktion mit dem Formalpotential $E_{s,f}^\circ$ formuliert werden [Gl. (a)]:



$E_{s,f}^\circ$ ist das Formalpotential der Elektrodenreaktion (der Index s bedeutet, daß das Redoxpaar in der festen Phase vorliegt). Die Elektrodenreaktion kann in zwei unabhängige Gleichgewichte aufgespalten werden [Gl. (b) (Standardpotential: E_s°) und Gl. (c) (Gleichgewichtskonstante K)]:



Das Gleichgewicht (c) ist selbst ein elektrochemisches Gleichgewicht, da es die Verteilung geladener Teilchen zwischen zwei Phasen beschreibt. Für das Gleichgewicht (b) kann man folgendes Nernst-Gleichgewicht schreiben [Gl. (d)]:

$$E = E_s^\circ + RT/nF \ln (f_{\text{Ox}}/f_{\text{Red}}) + RT/nF \ln (c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}}) \quad (\text{d})$$

E_s° ist das Standardpotential des Redoxsystems in der festen Phase. Gleichgewicht (c) läßt sich mit folgender Konstante beschreiben [Gl. (e)]:

$$K = (a_{\text{Red}} a_M) / a_{\text{RedM}} = (f_{\text{Red}} c_{\text{Red}} a_M) / (f_{\text{RedM}} c_{\text{RedM}}) \quad (\text{e})$$

[*] Prof. Dr. F. Scholz, Dipl.-Chem. A. Dostal
Institut für Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin
Telefax: Int. + 30/28 468 685

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. NHE = Normalwasserstoffelektrode.