

Strukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{tpda})\text{Cl}_2]$: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 7.482(1)$, $b = 17.172(3)$, $c = 12.833(1)$, $\beta = 104.1(1)^\circ$, $V = 1598.8(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.633 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; CAD4-Diffraktometer mit Graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung, ψ -Scan-Absorptionskorrektur (0.91–1.00); 1406 unabhängige Reflexe ($2\theta < 50^\circ$) wurden gesammelt, wovon 1125 mit $I > 2\sigma(I)$ in der Verfeinerung verwendet wurden. $R = 0.027$, $R_w = 0.026$ (133 Variable).

Strukturanalyse von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_2\text{-tpda})_2\text{Cl}_2](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.416(3)$, $b = 16.894(3)$, $c = 15.8807(4) \text{ \AA}$, $\beta = 92.54(2)^\circ$, $V = 3578(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.623 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; ψ -Scan-Absorptionskorrektur (0.92–1.00); 6280 unabhängige Reflexe ($2\theta < 50^\circ$) wurden gesammelt und 3188 mit $I > 2\sigma(I)$ wurden in der Verfeinerung verwendet. $R = 0.072$, $R_w = 0.071$ (485 Variable).

Strukturanalyse von $[\text{Co}_2^{\text{II}}(\mu_2\text{-tpda})_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{0.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 11.802(1)$, $b = 14.631(7)$, $c = 20.184(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 73.42(3)$, $\beta = 77.77(1)$, $\gamma = 87.56(3)^\circ$, $V = 3264(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.615 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$; ψ -Scan-Absorptionskorrektur (0.83–1.00); 8645 unabhängige Reflexe ($2\theta < 45^\circ$) wurden gesammelt und 3400 mit $I > 2\sigma(I)$ wurden in der Verfeinerung verwendet. $R = 0.049$, $R_w = 0.046$ (847 Variable). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-145“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

Eingegangen am 12. Juli,
veränderte Fassung am 8. Oktober 1996 [Z 9328]

Stichworte: Cobalt · Helicale Strukturen · Magnetische Eigenschaften · Nickel · N-Liganden

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley, New York, 1988, Kap. 23.
- [2] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [3] *Metal-Metal Bonds Clusters in Chemistry and Catalysis*, Plenum, New York, 1989.
- [4] E. C. Yang, M. C. Cheng, M. S. Tsai, S. M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 2377.
- [5] J. T. Sheu, C. C. Lin, I. Chao, C. C. Wang, S. M. Peng, *Chem. Commun.* 1996, 315.
- [6] L. P. Wu, P. Field, T. Morrissey, C. Murphy, P. Nagle, B. Hathway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 3835.
- [7] S. Aduldech, B. Hathway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 993.
- [8] F. A. Cotton, R. Poli, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3653. Co-Co = 2.265(2) Å in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{triaz})_4]$ (triaz = Di-*p*-tolyltriazinato).
- [9] O. Jarchow, H. Schultz, R. Nast, *Angew. Chem.* 1970, 84, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1970, 9, 71. Ni-Ni = 2.32 Å in $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$.
- [10] L. Sacconi, C. Mealli, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* 1974, 13, 1985. Ni-Ni = 2.42 Å in $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{napy})_2\text{Br}_2]^+$ (napy = 1,8-Naphthyridin).
- [11] M. Corbett, B. Hoskins, *Chem. Commun.* 1969, 1602. Ni-Ni = 2.38 Å in $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{PhN}_3\text{Ph})_2](\text{PhN}_3\text{Ph})$ (PhN₃Ph = Diphenyltriazinato).
- [12] C. Lin, C. Chou, S. Peng, unveröffentlicht. Die *J*-Werte für $[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-dpa})_2\text{X}_2]^{n+}$ (dpa = Dipyridylamido-Ion) betragen –96, –122 und –550 cm^{-1} für X = Cl[–] ($n = 0$), X = NCS[–] ($n = 0$) bzw. X = NCMe ($n = 2$).

Synthese eines nichtkovalent verflochtenen supramolekularen Käfigs**

Peter R. Ashton, Andrew N. Collins,
Matthew C. T. Fyfe, Peter T. Glink, Stephan Menzer,
J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Seit kurzem bietet sich in der Nanochemie mit der supramolekularen Synthese^[1] ein effizienter Zugang zu einigen bemerkenswerten Überstrukturen, von denen viele unter starker architektonischer Kontrolle entstehen und das Potential zur Erfüllung spezifischer Funktionen haben. Zu den großen Herausforderungen auf diesem Forschungsgebiet gehört der Aufbau von diskreten supramolekularen Käfigen und Containern durch Selbstorganisation,^[2] die durch intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten werden^[3] und als synthetische Rezeptoren fungieren können. Ineinandergreifende oder verflochtene Strukturen wurden allerdings bisher nicht beschrieben.^[4] Wir haben ein derartiges System entworfen (Schema 1): Zwei sekundäre Dialkylammonium-Ionen werden gleichzeitig in den Hohlraum eines ditopen Kronenethermoleküls (Bis-*p*-phenyl[34]krone-10, BPP34C10) eingefädelt.^[5] Das dreiarmlige Trisammonium-Ion $[\text{1-H}_3]^{3+}$ enthält drei sekundäre Ammoniumzentren in den Armen, die von einem zentralen polyaromatischen Kern strahlenförmig ausgehen und sich jeweils in den Hohlraum eines BPP34C10-Moleküls einfädeln. Dabei wird nur die Hälfte der Bindungsstellen im Makrocyclen besetzt, so daß die verbleibenden freien Acceptorstellen in jedem der drei Hohlräume des Polyethermakrocyclen die drei Stränge eines zweiten Triations aufnehmen können. So entsteht ein käfigartiges Übermolekül. Wir beschreiben im folgenden die Synthese des dreiarmligen Trisammoniumsalzes $\text{1-H}_3 \cdot 3 \text{ PF}_6$ und die Heteroselbstorganisation des $[\text{1-H}_3]^{3+}$ -Triations mit BPP34C10 zu einem aus fünf Komponenten geflochtenen, übermolekularen Käfig.

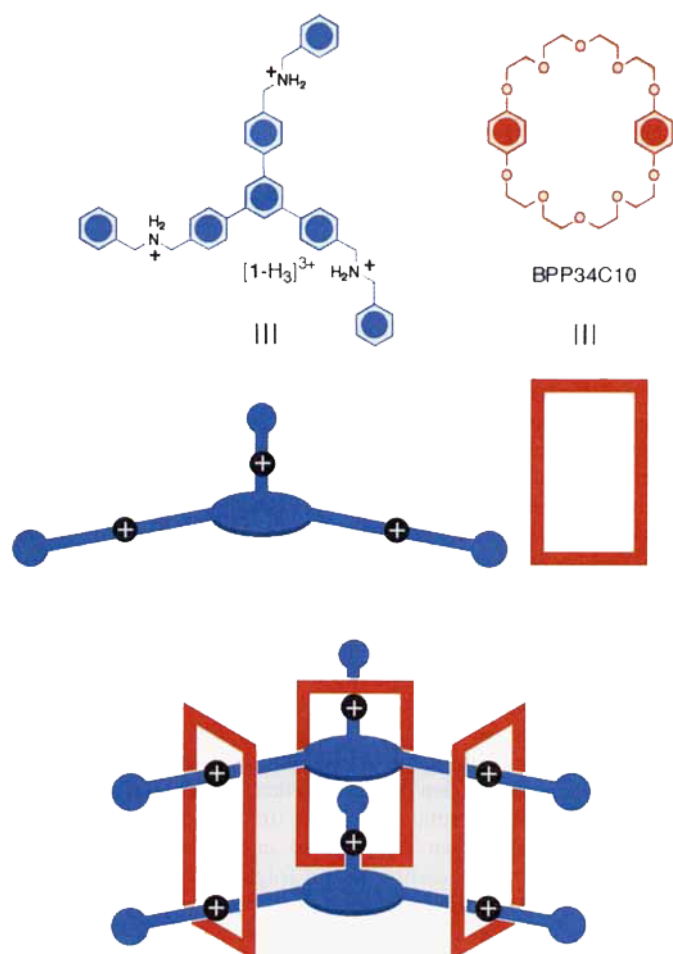
Das Trisammonium-Ion $[\text{1-H}_3]^{3+}$ läßt sich in Form seines Hexafluorophosphats in guter Gesamtausbeute herstellen: Die Kondensation von 1,3,5-Tris(4-formylphenyl)benzol^[6] mit Benzylamin und die Reduktion des resultierenden Trisaldimins liefern 1,3,5-Tris[(4-benzylaminomethyl)phenyl]benzol; nach Behandeln mit Salzsäure und Austausch der Gegenionen (Chlorid gegen Hexafluorophosphat) erhält man $\text{1-H}_3 \cdot 3 \text{ PF}_6$.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Lösung von BPP34C10 (3 Moläquiv.) und $\text{1-H}_3 \cdot 3 \text{ PF}_6$ (2 Moläquiv.) in MeNO_2 durch Übersichten mit Et_2O erhalten. Erfreulicherweise offenbart die kristallographische Analyse von einem dieser Kristalle (Abb. 1)^[7] die Bildung einer hochsymmetrischen, käfigartigen Überstruktur, bei der zwei $[\text{1-H}_3]^{3+}$ -Triationen in drei BPP34C10-Makrocyclen eingefädelt sind.^[8] Dieses Übermolekül ist D_3 -symmetrisch; die Hauptsymmetrieachse verläuft durch die Zentren der beiden 1,3,5-

[*] Prof. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, M. C. T. Fyfe, Dr. P. T. Glink
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Telefax: Int. +121/414-3531
E-mail: j.f.stoddart@bham.ac.uk

Dr. S. Menzer, Prof. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
South Kensington, GB-London, SW7 2AY (Großbritannien)
Dr. A. N. Collins
ZENECA Specialities, P.O. Box 42, Hexagon House
Blackley, GB-Manchester M9 3DA (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom ZENeca Strategic Research Fund und vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) gefördert.



Schema 1. Schematische Darstellung der erwarteten [3+2]-Selbstorganisation von zwei $[1-H_3]^{3+}$ -Trikationen und drei BPP34C10-Makrocyclen zu einem supramolekularen Käfig.

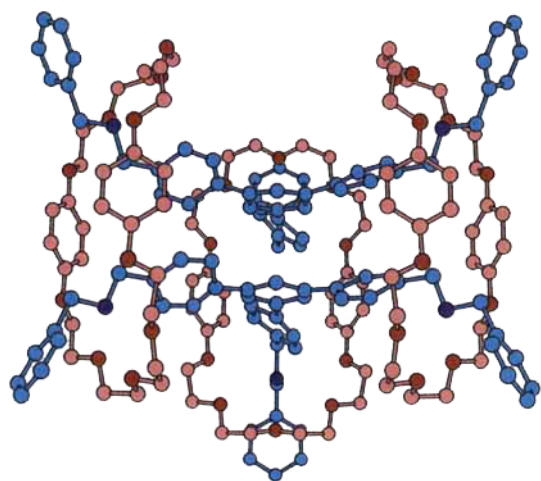


Abb. 1. Kugel-Stab-Darstellung des $[(BPP34C10)_3 \cdot (1-H_3)_2]^{6+}$ -Übermoleküls im Kristall. Rot: BPP34C10, blau: $[1-H_3]^{3+}$.

Triarylbenzolringe^[7] (Abstand der mittleren Ringebenen ca. 4.0 Å; Abb. 2). Die drei *p*-Phenylenringe jedes Triations sind um etwa 37° aus der Ebene des zentralen Phenylrings herausgedreht, wodurch sich eine propellerartige Geometrie ergibt. Darüber hinaus bilden die Flächenmittelpunkte dieser drei Ringe und des zentralen Phenylrings eine – in Richtung auf das Zentrum des Übermoleküls – leicht konkav gewölbte Fläche; der

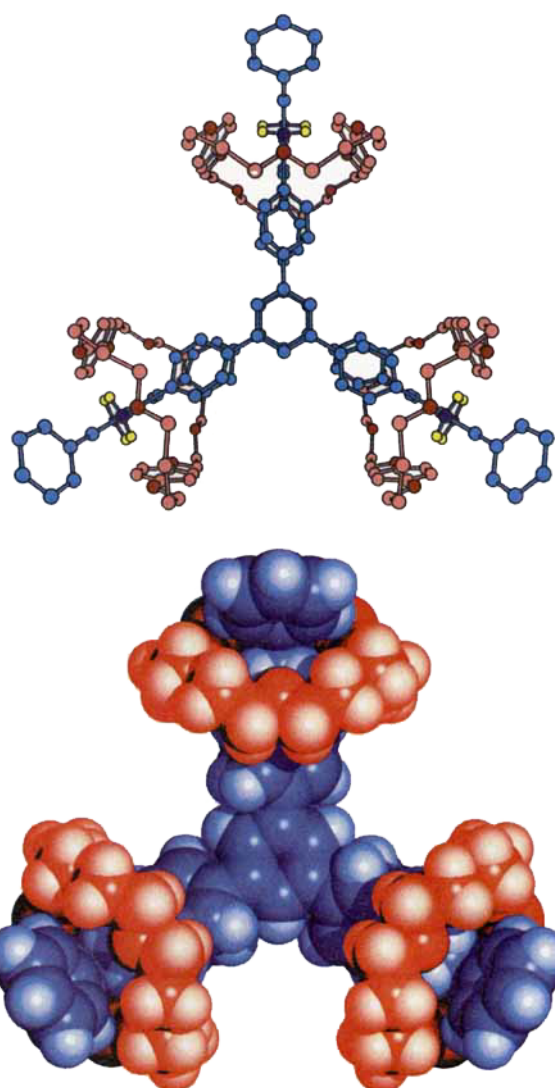


Abb. 2. Aufsicht auf das aus fünf Komponenten zusammengesetzte Übermolekül $[(BPP34C10)_3 \cdot (1-H_3)_2]^{6+}$. Oben: Kugel-Stab-Darstellung, unten: Kalottenmodell; rot: BPP34C10, blau: $[1-H_3]^{3+}$.

Abstand der Zentren übereinanderliegender *p*-Phenylenringe beträgt deshalb ca. 4.6 Å. Die Geometrie beim paarweisen Einfädeln der Benzylammonium-Bausteine in den BPP34C10-Ring erinnert stark an die des 2:2-Komplexes aus α,α' -Bis(benzylammonium)-*p*-xylobis(hexafluorophosphat) und BPP34C10.^[5a-c] Der N-N-Abstand zwischen den beiden NH_2^+ -Zentren innerhalb eines Polyetherhohlraums beträgt ca. 7.5 Å. Die Ebenen der beiden Hydrochinonringe sind um etwa 20° aus der parallelen Ausrichtung nach innen gekippt; die Flächenmittelpunkte liegen ca. 6.6 Å auseinander. Das Übermolekül wird durch nahezu lineare $[N^+ - H \cdots O]$ -Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert, die sich zwischen den NH_2^+ -Zentren und den β -Sauerstoffatomen der Polyetherketten bilden (N-O 3.02, H-O 2.06 Å; N-H-O 176°). Benachbarte Übermoleküle sind um jeweils 60° gegeneinander gedreht; es resultiert eine teilweise reißverschlußartig verzahnte Anordnung (Abb. 3) mit einem Minimalabstand von 12.9 Å zwischen den 1,3,5-Triarylbenzolringen benachbarter Übermoleküle.

Mehrere Faktoren begünstigen diesen bemerkenswerten [3+2]-Selbstorganisationsprozeß.^[9] Zum einen diktiert das Prinzip der maximalen Besetzung von Erkennungsstellen,^[9] daß

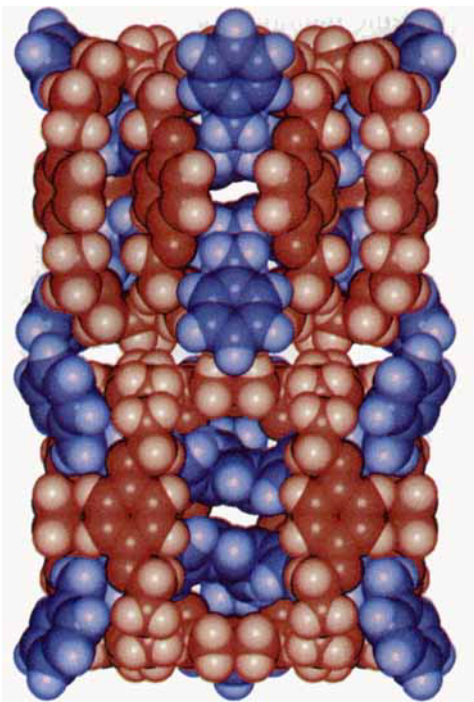


Abb. 3. Kalottenmodell eines Ausschnitts aus der verflochtenen Anordnung von $[(\text{BPP34C10})_3 \cdot (\text{I-H}_3)_2]^{6+}$ -Übermolekülen im Kristall. Rot: BPP34C10, blau: $[\text{I-H}_3]^{3+}$.

bevorzugt die Spezies entsteht, in der möglichst viele kationische Zentren im $[\text{I-H}_3]^{3+}$ -Triktion und Bindungsstellen im Polyethermakrocyclen besetzt sind. Das $[(\text{BPP34C10})_3 \cdot (\text{I-H}_3)_2]^{6+}$ -Übermolekül ist in sich geschlossen: Die Bindungsstellen seiner Bausteine sind vollständig belegt, wodurch gleichzeitig die größtmögliche Zahl an Wasserstoffbrückenbindungen erreicht wird – das supramolekulare System nimmt somit den stabilsten thermodynamischen Zustand ein. Als zweites sind entropische Faktoren^[9] anzuführen, die die Bildung einer maximalen Zahl an supramolekularen Spezies begünstigen. Bei einer ebenso möglichen porösen dreidimensionalen supramolekularen Anordnung im Festkörper würden die BPP34C10-Bausteine jedes $[\text{I-H}_3]^{3+}$ -Triktion nichtkovalent mit drei weiteren Triktionen verknüpfen. Die resultierende Überstruktur – entsprechend einem einzigen „Supermolekül“ – wäre im Vergleich zu einem System aus vielen kleinen, diskreten Übermolekülen entropisch erheblich ungünstiger. Darüber hinaus bleiben Translations- und Rotationsentropie im Fünfkomponenten-Käfig erhalten, während der Verlust dieser Freiheitsgrade in der hypothetischen polymeren Anordnung zu einem beträchtlichen Entropieverlust führen würde. Als letztes sei noch auf die π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den 1,3,5-Triarylbenzoleinheiten hingewiesen; sie erhöhen die Stabilität des $[3+2]$ -Käfigs, auch wenn sie angesichts eines Abstands von 4 Å wahrscheinlich recht schwach sind. Diese energetisch vorteilhaften Wechselwirkungen fehlen in der offenen supramolekularen Anordnung.

Die Bildung des $[(\text{BPP34C10})_3 \cdot (\text{I-H}_3)_2]^{6+}$ -Übermoleküls ist ein bemerkenswertes Beispiel für die Programmierung molekularer Systeme.^[10] Die Anweisungen für den Aufbau der supramolekularen Spezies ist im kovalenten Gerüst der molekularen Vorstufen gespeichert. In diesem Fall steckt die Information des „Programms“ in der Zahl und der Art der Bindungsstellen jedes molekularen Bausteins: $[\text{I-H}_3]^{3+}$ hat drei Ammoniumzentren, die in den Ecken eines Dreiecks angeordnet sind; es kann daher drei komplementäre Rezeptoren binden. Der ditope

Kronenether BPP34C10 weist zwei Erkennungsstellen im gleichen makrocyclischen Hohlraum auf, die jeweils ein Ammoniumzentrum binden können.^[5] Die Abarbeitung des Programms über einen Algorithmus – bestehend aus dem Knüpfen von Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Stapelungen – führt zum gewünschten käfigartigen Übermolekül. Die Modifikation der Bausteine in diesem Mehrkomponenten-Selbstorganisationsprozeß sollte den Zugang zu Käfigen unterschiedlicher Form und Größe ermöglichen. Der hier vorgestellte Käfig ist zwar zu klein, um Gastmoleküle aufnehmen zu können, doch sollte sich mit größeren ditopen Kronenethern^[11] der Hohlraum innerhalb des Käfigs soweit vergrößern lassen, daß die so erhaltenen selbstorganisierten Wirte kleine Gäste darin aufnehmen können.

Experimentelles

1-H₃·3 PF₆: Eine Mischung aus 1,3,5-Tris(4-formylphenyl)benzol (730 mg, 1.87 mmol) und PhCH_2NH_2 (603 mg, 5.62 mmol) in Toluol (125 mL) wurde 14 h in einer Dean-Stark-Apparatur unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde heiß filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 1,3,5-Tris(4-benzylaminomethyl)phenylbenzol (1.19 g, 97%) als cremeweißen Feststoff; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 4.85 (s, 6 H), 7.24–7.36 (m, 15 H), 7.74 (d, J = 8 Hz, 6 H), 7.82 (s, 3 H), 7.89 (d, J = 8 Hz, 6 H), 8.45 (s, 3 H). In einer Mischung aus THF und MeOH (63/37; 16 mL) wurden 326 mg (0.5 mmol) dieses Feststoffs gelöst und mit NaBH_4 (197 mg, 5.2 mmol) versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde 12 N HCl zugesetzt (pH = 1) und die Lösung anschließend unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde in einer Mischung aus 1 N NaOH (60 mL) und CH_2Cl_2 (100 mL) aufgenommen und die wäßrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert (3 × 100 mL). Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit 10proz. wäßriger Na_2CO_3 -Lösung (100 mL) und H_2O (100 mL) gewaschen und dann über K_2CO_3 getrocknet. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels fiel 1,3,5-Tris(4-benzylaminomethyl)phenylbenzol (329 mg, 100%) als gelbes Öl an; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 3.84 (s, 6 H), 3.87 (s, 6 H), 7.21–7.39 (m, 15 H), 7.44 (d, J = 8 Hz, 6 H), 7.65 (d, J = 8 Hz, 6 H), 7.75 (s, 6 H). Dieses Öl wurde in einer Mischung aus THF, MeOH und EtOH (16/42/42; 60 mL) gelöst, und dann wurde unter Rühren 4 N HCl zugegeben (pH = 1). Nach 2.5 h wurde die Lösung filtriert und eingengt; der resultierende weiße Feststoff wurde mit Et_2O (50 mL) gewaschen und dann in heißem H_2O (210 mL) gelöst. Bei Zugabe einer konzentrierten wäßrigen Lösung von NH_4PF_6 zur heißen wäßrigen Trisammoniumsalz-Lösung fiel ein weißer Feststoff aus. Die entstandene Suspension wurde mit MeNO_2 (200 mL) und dann 3 × 100 mL extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit H_2O (2 × 50 mL) gewaschen und die Lösungsmittel anschließend entfernt. Das Trisammoniumsalz $1\text{-H}_3 \cdot 3 \text{PF}_6$ fiel in Form eines cremeweißen Feststoffs an (525 mg, 96%); Schmp. 139 °C (Zers.); ¹H-NMR (300 MHz, CD_3CN , 20 °C): δ = 4.29 (s, 6 H), 4.32 (s, 6 H), 7.05 (br. s, 6 H), 7.44–7.56 (m, 15 H), 7.61 (d, J = 8 Hz, 6 H), 7.92 (d, J = 8 Hz, 6 H), 7.97 (s, 3 H); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD_3CN , 20 °C): δ = 52.1, 52.6, 126.3, 128.9, 130.1, 130.8, 130.9, 131.2, 131.3, 131.8, 142.4, 142.6; Elementaranalyse: gef.: C 52.17, H 4.42, N 3.81%; ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{F}_{18}\text{N}_3\text{P}_3$: C 52.33, H 4.39, N 3.81%; MS (ESI): m/z : 810 $[(M - \text{PF}_6 - \text{HPF}_6)^+]$.

Eingegangen am 22. Juli 1996 [Z 9360]

Stichworte: Käfigverbindungen · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37–44.
- [2] a) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260; b) D. Philip, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196.
- [3] Einige aktuelle Beispiele: a) P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69–72; b) R. P. Bonar-Law, J. K. M. Sanders, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1677–1680; c) R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697–1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1621–1623; d) J. P. Mathias, C. T. Seto, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1725–1736; e) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature (London)* **1995**, *378*, 469–471; f) R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *118*, 9081–9082; g) R. H. Vreekamp, J. P. M. van Duynhoven, M. Hubert, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1306–1309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1215–1218; h) R. M. Grotzfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *Science* **1996**, *271*, 487–489; i) J. Kang, J. Rebek, Jr., *Nature (London)* **1996**, *382*, 239–241; j) B. C. Hamann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1425–1427; *Angew. Chem. Int.*

- Ed. Engl.* **1996**, 35, 1326–1329. k) Ein Beispiel für den Aufbau eines supramolekularen Käfigs nach dem „Induced-fit“-Mechanismus: M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1649–1650.
- [4] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725–2828.
- [5] a) P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2001–2004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1869–1871; b) P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 709–728; c) P. T. Glink, C. Schiavo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1483–1490; d) P. R. Ashton, P. T. Glink, M.-V. Martinez-Diaz, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2058–2061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1930–1933. e) Siehe auch R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1996**, 74(28), 26–30.
- [6] E. Weber, M. Hecker, E. Koepp, W. Orlia, M. Czugler, I. Csöreg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1251–1257.
- [7] Kristallstrukturanalyse von $(\text{BPP34C10})_3 \cdot (\text{I-H}_3)_2[\text{PF}_6]_6$: hexagonale, Raumgruppe $P6_3/mcm$, $a = b = 19.212(1)$, $c = 33.876(7)$ Å, $V = 10829$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.164$ g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 12.5$ cm⁻¹, $T = 293$ K. Mit einem Siemens-P4/RA-Diffraktometer ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scans) wurden 2643 unabhängige Reflexe gemessen, davon 1150 mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Ein erstes Modell der Überstruktur wurde mit Direkten Methoden erhalten; die Nichtwasserstoffatome wurden gegen F^2 anisotrop verfeinert ($R_1 = 0.1891$, $wR_2 = 0.4692$). Die sechs PF_6^- -Ionen sind fehlgeordnet und über 24 teilweise besetzte Positionen verteilt. Die p -Phenylringe können zwei Neigungsorientierungen einnehmen, von denen jede zu 50% besetzt ist. Der hohe Endwert von R_1 ist vor allem auf diese beiden Faktoren zurückzuführen. Angesichts der Raumgruppe, für die die Überstruktur gelöst und verfeinert wurde, müßte das $[3+2]$ -Übermolekül D_{3h} -Symmetrie haben, und die p -Phenylringe müßten zwei überlagerte Verdillungsorientierungen einnehmen (siehe unten). Diese Fehlordnung kann leicht dadurch erklärt werden, daß etwa gleich viele rechts- und linkschändige „Propeller“-Spezies des Triaktions im Kristall vorliegen. Zu den Anforderungen der D_{3h} -Symmetrie gehört auch, daß die Paare benachbarter Triaktionen in jedem Übermolekül gegeneinander gekippt sind, wodurch es zu ungünstigen $[\text{C}-\text{H} \cdots \text{H}-\text{C}]$ -Wechselwirkungen zwischen benachbarten p -Phenylringen käme. Die tatsächliche Symmetrie des Übermoleküls ist so mit der Symmetrieanforderung der Raumgruppe unvereinbar. Die Symmetrierniedrigung zu Raumgruppen, die die horizontale und vertikale Spiegelebenen der D_{3h} -Symmetrie nicht aufweisen, führt zu sehr instabilen, nicht konvergierenden Verfeinerungen mit erheblich höheren R_1 -Werten. Alle Berechnungen wurden mit dem SHELXTL-Programm (Version 5.03) durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-140“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [8] Unsere Versuche, ein selbstorganisiertes $[3+2]$ -Teilchen in Lösung oder in der Gasphase zu charakterisieren, waren bisher leider erfolglos. (Ähnliche Schwierigkeiten hatten wir bei der Charakterisierung des Vierkomponenten-Übermoleküls aus α, α' -Bis(benzylammonium)- p -xylobis(hexafluorophosphat) und BPP34C10 [5a, b]). Das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) einer 3:2-Mischung aus BPP34C10 und $\text{I-H}_3 \cdot 3 \text{PF}_6$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (80/20) bei 20°C zeigt mehrere breite Signale, die darauf hindeuten, daß sich in Lösung Aggregate bilden; es konnten keine Signale des supramolekularen Käfigs identifiziert werden. Für die Charakterisierung des Aggregats in der Gasphase setzten wir die Flüssigkeits-Sekundärionen-Massenspektrometrie (LSI-MS) ein (VG-Zab-spec-Massenspektrometer, Cäsiumionenquelle, m -Nitrobenzylalkohol-Matrix); es wurden keine Signale für das $[3+2]$ -Übermolekül beobachtet. Allerdings konnten Signale mit m/z 2595, 2449 und 2303 nachgewiesen werden, die $[\text{BPP34C10} \cdot (\text{I-H}_3)_2]_2(\text{PF}_6)_6$ -Teilchen nach Verlust von einem, zwei bzw. drei PF_6^- -Gegenionen entsprechen.
- [9] Ähnliche Argumente haben Lehn und Mitarbeiter angeführt, um die Selbstorganisationsprozesse – unter Beteiligung von Metall-Ligand-Wechselwirkungen – bei der Selbstorganisation von helicalen Strukturen zu erklären: R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 5394–5398. Die Autoren merken in dieser grundlegenden Veröffentlichung an: „These considerations ... also apply to systems where binding involves interactions other than metal coordination such as hydrogen bonding or donor-acceptor forces.“
- [10] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319.
- [11] In Frage käme beispielsweise 1,4,7,10,13,26,29,32,35,38-Decaoxa[13.0.13.0]-paracyclophan, ein Kronenether, in dem die Hydrochinonringe des BPP34C10 durch 4,4'-Dioxybiphenyleinheiten ersetzt sind. Siehe hierzu: P. R. Ashton, D. Joachimi, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Tschierske, A. J. P. White, D. J. Williams, K. Zab, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1563–1566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1503–1506.

$\text{In}_4\text{S}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$, eine indiumorganische Verbindung mit einem zu Pentahydro-closo-pentaborat(2–) isovalenzelektronischen In_4S -Gerüst**

Werner Uhl*, Rene Graupner, Wolfgang Hiller und Markus Neumayer

In jüngster Zeit gelang die Synthese neuartiger elementorganischer Clusterverbindungen mit den schwereren Elementen der dritten Hauptgruppe Aluminium, Gallium und Indium.^[1–8] Dazu zählen die durch Kristallstrukturbestimmungen gesicherten Derivate $[\text{Al}(\text{C}_5\text{Me}_5)]_4$,^[1] $\text{K}_2[\text{Al}_{12}\text{Bu}_{12}]$,^[2] $[\text{Ga}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ^[3] und $[\text{In}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ^[4, 5] sowie einige weitere Verbindungen, deren Existenz durch eingehende Charakterisierung, theoretische Untersuchungen und Folgeaktionen bewiesen wurde: $[\text{Al}-\text{Si}(\text{CMe}_3)_3]_4$,^[6] $[\text{Al}-\text{CH}_2\text{CMe}_3]_4$ ^[7] und $[\text{Ga}-\text{CH}_2\text{CMe}_3]_4$.^[8] Sterisch hoch abgeschirmte Cyclopentadienide der einwertigen Elemente Indium und Thallium weisen zwar mitunter eine paarweise oder clusterartige Anordnung der Metallatome auf, sehr große inneratomare Abstände belegen aber eine nur schwache Element-Element-Wechselwirkung,^[9] deren Bedeutung kontrovers diskutiert wurde.^[10] Über Aluminium(i)- und Gallium(i)-Verbindungen erschien kürzlich eine Übersicht von Schnöckel et al.^[11] Die angeführten Cluster wurden bereits zur Synthese zahlreicher Folgeprodukte mit zuvor unbekannten Strukturelementen eingesetzt.^[8, 11–13] Unser Interesse gilt gegenwärtig dem chemischen Verhalten der tetraedrischen Clusterverbindung **1**,^[4, 12, 13] die in hohen Ausbeuten aus InBr und



$\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 2\text{THF}$ zugänglich ist.^[4, 5] Durch Reaktion von **1** mit den Chalkogenen Schwefel bis Tellur gelingt die Darstellung von $\text{In}_4\text{X}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ -Derivaten, die ein In_4X_4 -Heterocuban-Gerüst aufweisen.^[4, 13] Aufgrund der unter milden Bedingungen rasch verlaufenden Aufnahme von vier Schwefelatomen je Indiumcluster versuchten wir, durch Umsetzung von **1** mit Schwefel im Unterschuß zu bisher unbekannten Verbindungen der Zusammensetzung $\text{In}_4\text{S}_{4-x}\text{R}_4$ ($x = 1–3$) zu gelangen, in denen Indium abweichend von den Heterocubanen unverändert in einer ungewöhnlichen mittleren Oxidationsstufe vorliegt.

Elementarer Schwefel ist für die Synthese derartiger Verbindungen aber ungeeignet, da Mischungen von $\text{In}_4\text{S}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ mit der Ausgangsverbindung **1** entstehen. Als sehr mildes Reagens zur Übertragung von Schwefelatomen setzten wir schließlich Propylensulfid ein, das jedoch eine aufwendige Optimierung der Reaktionsführung erforderte. So scheidet sich aus der Reaktionslösung immer ein farbloser Feststoff ab, der sich wegen der geringen Menge nicht charakterisieren ließ; daneben entsteht von Beginn an unter vollständiger Sulfurierung von **1** das entsprechende In_4S_4 -Derivat. Nach einer gut reproduzierbaren Arbeitsvorschrift wird eine Lösung von **1** in Hexan zunächst mit Propylensulfid in geringem Überschuß versetzt und 90 Minuten bei 60°C gerührt. Ein zur Reaktionskontrolle aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine Mischung von **1** ($\delta = 0.447$), $\text{In}_4\text{S}_4\text{R}_4$ ($\delta = 0.443$) und eines neuen Produkts **2**

[*] Prof. Dr. W. Uhl, R. Graupner
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-26111 Oldenburg
Telefax: Int. +441/7983329

Prof. Dr. W. Hiller, M. Neumayer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.