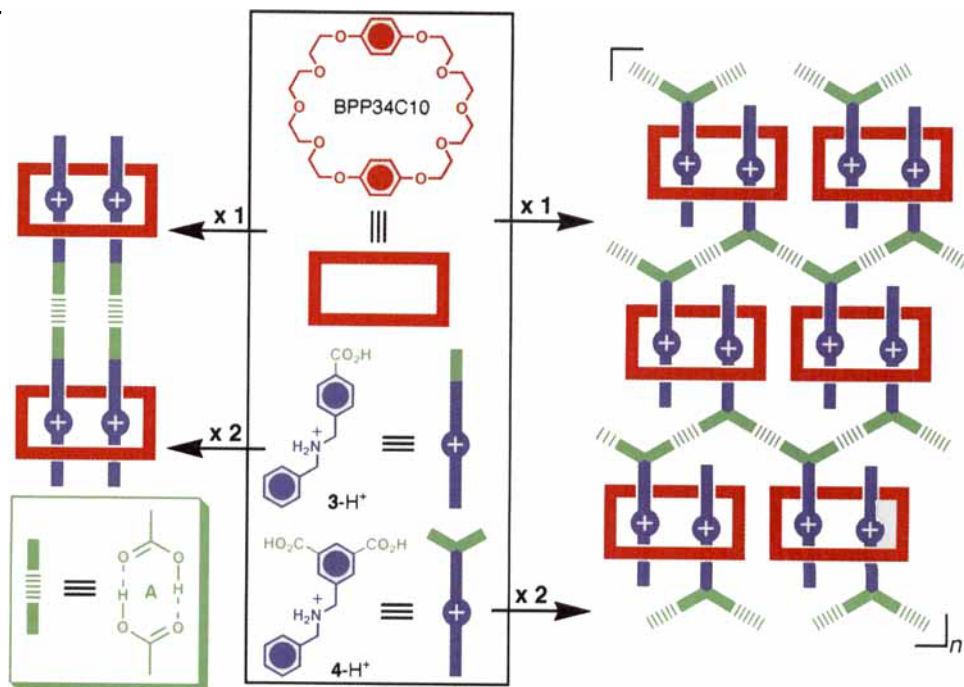


# Supramolekulares „Weben“\*\*\*

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

Die logische Planung von selbstorganisierten organischen Festkörper-Überstrukturen, das Kristall-Engineering,<sup>[1]</sup> bleibt eine schwierige Herausforderung, auch wenn sich die Zahl der identifizierten supramolekularen Synthone<sup>[1b]</sup> für die Synthese nichtkovalent verknüpfter Aggregate rasch erhöht. Wegen ihrer hohen Selektivität und ihrer Ausrichtung hat sich die Wasserstoffbrückenbindung<sup>[2]</sup> zu einem der wichtigsten Werkzeuge des Kristall-Engineers entwickelt; sie ermöglichte die Synthese einer Vielzahl von Festkörpern durch nichtkovalente Verknüpfung der Komponenten und trug zur Ausdehnung der supramolekularen Chemie von oligomeren supramolekularen Makrocyclen<sup>[3]</sup> und Käfigen<sup>[4]</sup> bis hin zu polymeren supramolekularen Anordnungen<sup>[5]</sup> bei. Trotzdem nutzt man erst seit kurzem

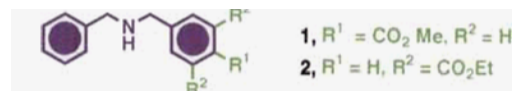
das Potential der Wasserstoffbrückenbindung für die gezielte Synthese von verflochtenen Strukturen,<sup>[6]</sup> z. B. bei der nichtkovalenten Assoziation zweier Moleküle im Festkörper zu Pseudorotaxanen – supramolekularen Komplexen, in denen ein stabförmiges Molekül oder Ion in einen Makrocyclen eingefädelt ist, ohne daß eine mechanische Bindung zwischen diesen Komponenten besteht. Nach unseren Überlegungen sollte es möglich sein, eine ganz neue Gruppe von nichtkovalent eingefädelten und verflochtenen Überstrukturen zu synthetisieren, indem man zwei Motive der molekularen Erkennung kombiniert, die auf Wasserstoffbrückenbindungen als „nichtkovalentem Klebstoff“ basieren: zum einen das Carbonsäuredimer-Synthon A<sup>[3c, 7]</sup> (Schema 1), zum anderen die Selbstorganisation<sup>[8]</sup> von [3]Pseudorotaxanen durch das Einfädeln<sup>[9]</sup> zweier Dialkylammoniumstränge durch den Hohlraum des ditopen makrocyclischen Polyethers Bis-*p*-phenyl[34]krone-10 (BPP34C10). Der Aufbau dieser selbstorganisierten Überstrukturen kommt einem „supramolekularen Weben“ gleich: [3]Pseudorotaxane mit Carboxygruppen können durch nichtkovalente Assoziation in Form der Carbonsäuredimere miteinander zu neuartigen



Schema 1. Schematische Darstellung der supramolekularen Synthese eines Doppelring-Übermoleküls aus sechs Komponenten und eines verflochtenen, supramolekular vernetzten Polymers. Die Bausteine, BPP34C10 (rot) und die Carboxy(grün)-substituierten Dialkylammonium-Ionen (blau) assoziieren über das Carbonsäuredimer-Synthon A und durch das Einfädeln von Ammonium-Ion-Paaren in die Kronenethermoleküle.

Übermolekülen mit mehreren Ringkomponenten und verwobenen supramolekularen Anordnungen verflochten werden. Hier beschreiben wir 1) die Synthese der carboxysubstituierten Ammoniumsalze 3-H<sup>+</sup>·PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und 4-H<sup>+</sup>·PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, 2) die Dimerisierung des [3]Pseudorotaxans [BPP34C10·(3-H<sup>+</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> im Festkörper zu einem nichtkovalent aufgebauten Doppelring-Pseudorotaxan aus sechs Komponenten (Schema 1) und 3) die Synthese (Schema 1) eines nichtkovalent verflochtenen, supramolekular vernetzten Polymers im Festkörper aus dem [3]Pseudorotaxan [BPP34C10·(4-H<sup>+</sup>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

Die Ammoniumsalze 3-H<sup>+</sup>·PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und 4-H<sup>+</sup>·PF<sub>6</sub><sup>-</sup> – deren Carboxygruppen für die nichtkovalente Verknüpfung in Form des Carbonsäuredimers geeignet sind – wurden aus den Aminoestern 1<sup>[9d]</sup> bzw. 2<sup>[10]</sup> hergestellt. Durch Erhitzen mit konzentrierter



Salzsäure werden diese hydrolysiert und protoniert, und durch anschließenden Gegenionenaustausch von Chlorid gegen Hexafluorophosphat erhält man 3-H<sup>+</sup>·PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und 4-H<sup>+</sup>·PF<sub>6</sub><sup>-</sup> in guten Ausbeuten (siehe Experimentelles).

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[13, 14]</sup> des 1:2-Komplexes<sup>[15]</sup> aus BPP34C10 und 3-H<sup>+</sup> (Abb. 1) belegt, daß die beiden Kationen gleichsinnig durch den Makrocyclen gefädelt sind. Diese Anordnung wird durch sechs [N<sup>+</sup>–H···O]-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Zentren einerseits und jeweils drei Sauerstoffatomen einer Polyetherkette andererseits stabilisiert (N–O 2.86–3.18 Å). Zusätzliche Stabilität gewinnt die [3]Pseudorotaxan-Überstruktur durch eine [C–H···π]-Kante-Fläche-Wechselwirkung zwischen einem der Methylenwasserstoffatome der 4-Carboxybenzylgruppe und einem der

[\*] Prof. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, M. C. T. Fyfe  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, GB-Birmingham B152TT (Großbritannien)  
Telefax: Int. +121/414-3531  
E-mail: j.f.stoddart@bham.ac.uk

Prof. D. J. Williams, Dr. S. Menzer  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
South Kensington, GB-London, SW72AY (Großbritannien)  
Telefax: Int. +171/594-5804

Dr. A. N. Collins  
ZENECA Specialities, P. O. Box 42, Hexagon House  
Blackley, GB-Manchester M93DA (Großbritannien)

\*\*\* Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council durch ein CASE-Stipendium (für M. C. T. F.) und vom Biotechnology and Biological Sciences Research Council gefördert.

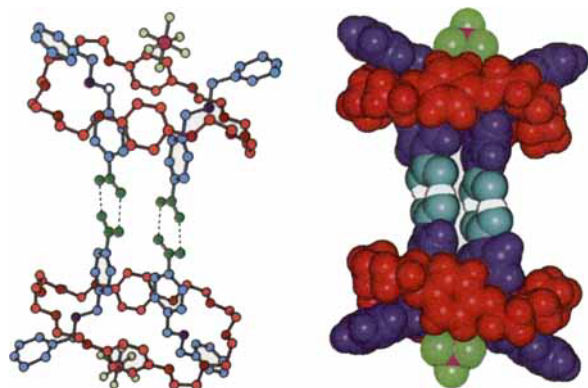


Abb. 1. Ansicht des  $[\{BPP34C10 \cdot (3-H)_2\}^{2+}]_2^{2-}$ -Übermoleküls; links: Kugel-Stab-Darstellung, rechts: Kalottenmodell; rot: BPP34C10, grün: Carboxygruppen von  $3-H^+$  (blau). Zur besseren Übersicht ist nur das mit der benzylichen Methylengruppe assoziierte  $PF_6^-$ -Gegenion gezeigt.

BPP34C10-Hydrochinonringe (es resultiert ein Abstand zwischen diesem H-Atom und dem Mittelpunkt des Benzolrings von 2.88 Å und ein Winkel zwischen der C-H-Bindung und der Ringebene von  $143^\circ$ ). Der Abstand zwischen den Flächenmittelpunkten der Benzoessäureringe benachbarter  $3-H^+$ -Ionen beträgt ca. 4.6 Å, die Ringe sind um  $28^\circ$  gegeneinander geneigt; eine merkliche  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkung kann demzufolge ausgeschlossen werden. Beide unabhängigen Kationen liegen in der üblichen „Möwenflügel“-Konformation vor, d. h. ihre aromatischen Ringe sind annähernd senkrecht zum planaren, all-*anti*- $CCH_2NH_2^+CH_2C$ -Rückgrat angeordnet. Außerdem weist eine P-F-Bindung von einem der  $PF_6^-$ -Ionen in den Spalt zwischen den beiden Dialkylammonium-Ionen; das Fluoratom ist dabei 2.5 Å von einem der benzylichen Wasserstoffatome eines Kations entfernt.<sup>[16]</sup> Ein Abstand von 2.5 Å besteht auch zwischen einem äquatorialen Fluoratom dieses Anions und einem der Wasserstoffatome des Hydrochinonrings. Wir vermuten, daß dieses  $PF_6^-$ -Ion den makrocyclischen Polyether bei der Ausrichtung der beiden Carboxygruppen des [3]Pseudorotaxans unterstützt. Paare aus zueinander  $C_i$ -symmetrisch angeordneten [3]Pseudorotaxan-artigen Komplexen assoziieren zu Doppelring-Übermolekülen aus sechs Komponenten (Abb. 1); die Assoziation basiert auf der nichtkovalenten Verknüpfung in Form des Carbonsäuredimer-Synthons A über Paare von starken  $[O-H \cdots O]$ -Wasserstoffbrückenbindungen (O-O 2.61, 2.68 Å). In vielerlei Hinsicht ähnelt die Struktur dieser Sechskomponenten-Anordnung der des 2:2-Komplexes aus  $\alpha, \alpha'$ -Bis(benzylammonium)-*p*-xylolbis(hexafluorophosphat) und BPP34C10,<sup>[9a-c]</sup> dies ist nicht überraschend, kann das Carbonsäuredimer doch als Ersatz für einen *p*-disubstituierten Phenylring fungieren.<sup>[1b]</sup>

Anders als in der Festkörperstruktur des  $[BPP34C10 \cdot (3-H)_2]^{2+}$ -Pseudorotaxans (siehe unten) sind die Kationen im 1:2-Komplex<sup>[15]</sup> aus BPP34C10 und  $4-H^+$  zentrosymmetrisch zueinander eingefädelt, d. h. in einer antiparallelen Orientierung (Abb. 2), wie die Röntgenstrukturanalyse belegt.<sup>[13, 14]</sup> Auch diese [3]Pseudorotaxan-Überstruktur wird über  $[N^+ - H \cdots O]$ -Wasserstoffbrückenbindungen (N-O 2.87, 2.88 Å) zwischen den  $NH_2^+$ -Zentren und Paaren

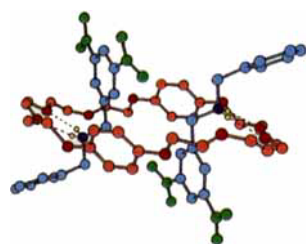


Abb. 2. Kugel-Stab-Darstellung des  $[BPP34C10 \cdot (4-H)_2]^{2+}$ -Pseudorotaxans; rot: BPP34C10, grün: Carboxygruppen von  $4-H^+$  (blau).

von Sauerstoffatomen jeder Polyetherkette des Makrocyclus stabilisiert. Darüber hinaus behalten die Kationen die „Möwenflügel“-Konformation mit einem planaren all-*anti*- $CCH_2NH_2^+CH_2C$ -Rückgrat bei, zu dem der Isophthalsäurering allerdings nicht senkrecht angeordnet ist. Die Carboxygruppen eines Kations assoziieren über nichtkovalente Wechselwirkungen (A) mit ihren nichtäquivalenten Gegenstücken in symmetrieverwandten Komplexen. Die  $[O-H \cdots O]$ -Wasserstoffbrückenbindungen sind stark (O-O 2.57–2.69 Å). In diesem Fall entsteht durch die mehrfache Bildung von Carbonsäuredimeren und das zweifache Einfädeln (Abb. 3) ein neuartiges verflochtenes, supramolekular vernetztes Polymer.<sup>[17]</sup> Die Vernetzung

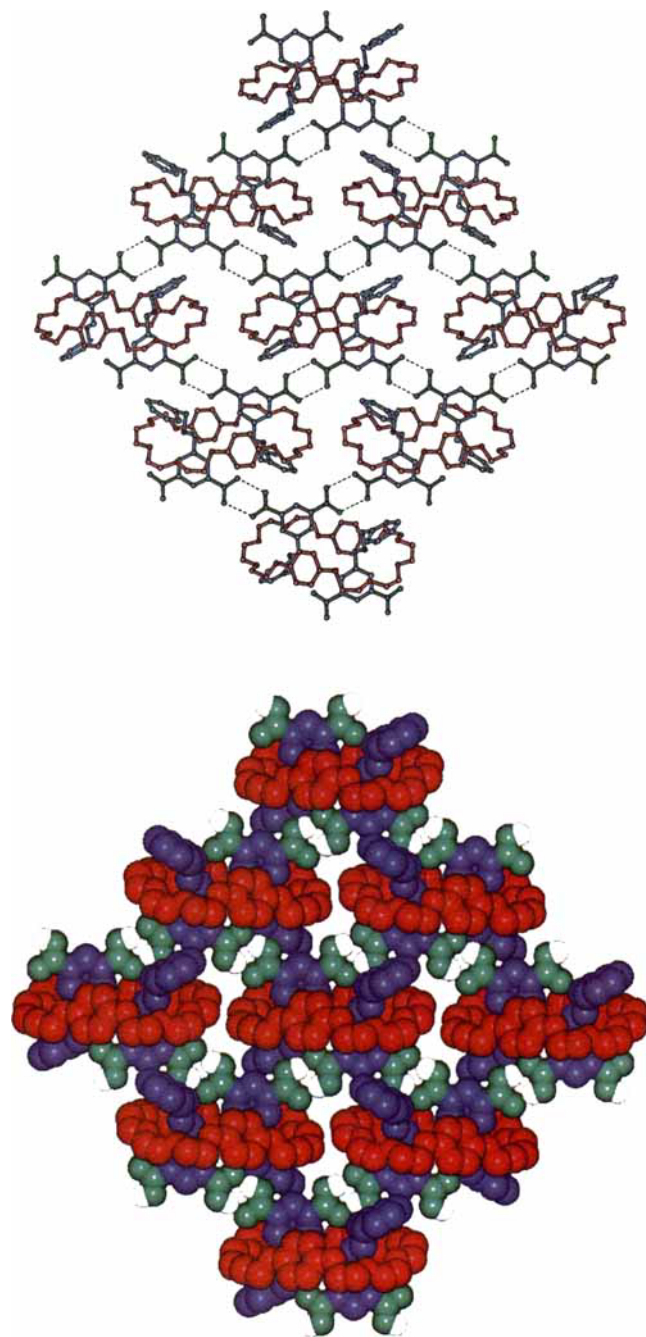


Abb. 3. Ansicht des verflochtenen, supramolekular vernetzten Polymers, das durch Polymerisation des  $[BPP34C10 \cdot (4-H)_2]^{2+}$ -Pseudorotaxans über nichtkovalente Wechselwirkungen entsteht; oben: Kugel-Stab-Darstellung, unten: Kalotten-Modell; rot: BPP34C10, grün: Carboxygruppen von  $4-H^+$  (blau).

von Isophthalsäurebändern<sup>[18]</sup> wird dabei durch den makrocyclischen Polyether ausgelöst, da dieser jeweils zwei Isophthalsäureeinheiten verschiedener 4-H<sup>+</sup>-Ionen in entgegengesetzte Richtungen lenkt; die Bänder werden miteinander über die [3]Pseudorotaxaneinheit zu Pseudopolyrotaxan<sup>[19]</sup>-Schichten verbunden. Diese sind recht dick (ca. 12.5 Å), weil die O-H-O-Ebenen der Wasserstoffbrückenbindungen nahezu senkrecht zu denen der BPP34C10-Makrocyclen sind. Eingeschlossene PhH-Lösungsmittelmoleküle und fehlgeordnete PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Gegenionen sind in die Hohlräume zwischen den polymeren Schichten eingelagert, haben aber keinen merklichen Einfluß auf die Bildung der schichtartigen Pseudopolyrotaxan-Überstruktur.

Die hier vorgestellten Festkörper-Überstrukturen veranschaulichen zwei leistungsfähige Konzepte zur gezielten Synthese verbundener Systeme im Festkörper. Zum einen kann der ditope Kronenether BPP34C10 – möglicherweise mit Unterstützung begleitender Anionen – als Gerüstelement dienen, das funktionelle Gruppen (in diesem Fall Carboxygruppen) räumlich so ausrichtet, daß Übermoleküle mit mehreren Ringkomponenten und verflochtene supramolekulare Anordnungen entstehen. Der Makrocyclen erzwingt eine supramolekulare Präorganisation der Benzoe- und Isophthalsäureeinheiten zur nichtkovalenten Assoziation. Tatsächlich gibt es kovalent aufgebaute Verbindungen, deren Strukturen denen der Überstrukturen von [{BPP34C10·(3-H)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>]<sub>2</sub> und [{BPP34C10·(4-H)<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>]<sub>2</sub> analog sind, wo die Benzoat- oder Isophthalat-Untereinheiten bereits im Molekül räumlich präorganisiert sind<sup>[20]</sup>, so daß eine bestimmte Überstruktur entsteht. Molekulare Dicarbonsäuren, deren Carboxygruppen in die gleiche Richtung weisen und sich am selben, kovalent aufgebauten Skelett befinden, bilden<sup>[21]</sup> – wie die supramolekulare Dicarbonsäure [BPP34C10·(3-H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> – im Festkörper dimere Übermoleküle. Ähnlich bilden molekulare Bisisophthalsäuren, bei denen zwei Isophthalsäureeinheiten an den äußeren Enden eines kovalent aufgebauten Gerüsts angeordnet sind, im Kristall<sup>[7a, 22]</sup> supramolekular vernetzte Polymere – wie die entsprechende supramolekulare Bisisophthalsäure [BPP34C10·(4-H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Zum anderen veranschaulicht das hier beschriebene System, wie beim Aufbau neuartiger supramolekularer Aggregate und Anordnungen gleichzeitig zwei Wasserstoffbrückenbindungsmotive auftreten: die Selbsterkennung der Carboxygruppen der Dialkylammonium-Ionen und die Wechselwirkung zwischen den NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Zentren dieser Kationen mit den Polyetherketten des BPP34C10-Makrocyclen. Beide Motive sind unabhängig voneinander, so daß es zu keinen Überschneidungen zwischen den beiden Arten von Wasserstoffbrückenbindungen kommt, d.h. die nichtkovalente Assoziation tritt nur zwischen den Carboxygruppen der Dialkylammonium-Ionen untereinander sowie zwischen den NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Zentren der Kationen und den Polyetherketten des Kronenethers auf. Um herauszufinden, ob das hier vorgestellte Prinzip bei anderen supramolekularen Systemen verwendet werden kann, setzen wir derzeit den ditopen Kronenether BPP34C10 als Gerüstbaustein ein, um andere funktionelle Gruppen räumlich zu orientieren und um durch Kombination mit anderen Motiven der molekularen Erkennung zu neuartigen Übermolekülen mit mehreren Ringkomponenten und zu verflochtenen supramolekularen Festkörper-Architekturen zu gelangen.<sup>[23]</sup>

### Experimentelles

3-H-PF<sub>6</sub>: 1 (1.03 g, 4.0 mmol) wurde 19 h mit 12 N HCl (40 mL) unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der verbleibende weiße Feststoff abfiltriert und mit EtOH, CHCl<sub>3</sub> und Et<sub>2</sub>O (je 25 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde in siedendem H<sub>2</sub>O (300 mL) aufgenommen und dann mit einer Lösung von NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.86 g, 5.3 mmol) in H<sub>2</sub>O (8 mL) umgesetzt. Nach Extraktion der abgekühlten Lösung mit

MeNO<sub>2</sub> (3 × 200 mL) wurden die vereinigten MeNO<sub>2</sub>-Extrakte mit H<sub>2</sub>O (200 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck eingedunstet. Das Produkt fiel als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 0.97 g (62 %) an: Schmp. 176–179 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = 4.25 (s, 2H), 4.29 (s, 2H), 7.46 (s, 5H), 7.57 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 8 Hz, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = 51.9, 52.8, 128.9, 130.2, 130.9, 131.25, 131.28, 131.32, 132.0, 136.6, 168.5; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P: C 46.52, H 4.16, N 3.62; gef.: C 46.41, H 4.16, N 3.53; MS (ESI): m/z: 242 [M – PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

4-H-PF<sub>6</sub>: Analog zur Synthese von 3-H-PF<sub>6</sub> wurde dieses Salz aus 2 statt 1 in Form eines weißen Feststoffs in 61 % Ausbeute erhalten. Schmp. 194–195 °C (Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = 4.25 (s, 2H), 4.38 (s, 2H), 7.46 (s, 5H), 8.35 (s, 2H), 8.58 (s, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = 51.4, 52.5, 130.0, 130.5, 130.7, 131.0, 131.8, 132.2, 132.4, 136.7, 166.3; Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P: C 44.56, H 3.74, N 3.25; gef.: C 44.49, H 3.95, N 3.17; MS (ESI): m/z: 286 [M – PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

Eingegangen am 30. Oktober 1996 [Z 9705]

**Stichworte:** Kristall-Engineering · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

- [1] a) J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2383–2420; b) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327; c) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [2] J. R. Fredericks, A. D. Hamilton in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 565–594, zit. Lit.
- [3] a) J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5473–5475; b) J. Yang, E. Fan, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *ibid.* **1993**, *115*, 5314–5315; c) J. Yang, J.-L. Marende, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3665–3668.
- [4] a) R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1820–1821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1699–1701; b) B. C. Hamann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1996**, *108*, 1425–1427 bzw. **1996**, *35*, 1326–1329; c) P. R. Ashton, A. N. Collins, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1997**, *109*, 59–62 bzw. **1997**, *36*, 59–62.
- [5] Zur Synthese von über Wasserstoffbrückenbindungen nichtkovalent verknüpfen polymeren supramolekularen Aggregaten siehe: a) J. A. Zerkowski, J. C. MacDonald, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2382–2391; b) X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *ibid.* **1994**, *116*, 12119–12120; c) S. Hanessian, M. Simard, S. Roelens, *ibid.* **1995**, *117*, 7630–7645; d) E. Fan, J. Yang, S. J. Geib, T. C. Stoner, M. D. Hopkins, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1251–1252; e) K. E. Schwiabert, D. N. Chin, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4018–4029; f) P. R. Ashton, C. L. Brown, S. Menzer, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 580–591; g) M. W. Hosseini, G. Brand, P. Schaeffer, R. Ruppert, A. DeCian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1405–1408.
- [6] a) M. Asakawa, P. R. Ashton, G. R. Brown, W. Hayes, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 37–41; b) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradsky, M. T. Gandolfi, P. Philp, L. Prodi, F. M. Raymo, M. V. Redington, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4931–4951.
- [7] a) S. V. Kolotuchin, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2873–2876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2654–2657, zit. Lit.; b) S. Valiyaveetil, V. Enkelmann, G. Moebner, K. Müllen, *Macromol. Symp.* **1996**, *102*, 165–173.
- [8] a) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260; b) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196.
- [9] 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.
- [10] 2 kann in drei Stufen aus Diethyl-5-brommethylisophthalat synthetisiert werden [11]. Die Oxidation dieses Bromids mit Bis(tetrabutylammonium)-dichromat [12] liefert Diethyl-5-formylisophthalat, das mit Benzylamin zu (3,5-Dicarboethoxybenzyliden)benzylamin kondensiert wurde. Dessen Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> lieferte 2 in 71 % Gesamtausbeute.
- [11] J. P. Collman, X. Zhang, K. Wang, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6245–6251.
- [12] a) D. Landini, F. Rolla, *Chem. Ind. (London)* **1979**, 213; b) G. A. Kraus, M. E. Krolski, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3347–3350; c) G. Mehta, S. R. Shah, Y. Venkateswarlu, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11729–11742.



- [13] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[\text{BPP34C10} \cdot (3\text{-H})_2(\text{PF}_6)_2]$  wurden durch Übersichten einer Lösung von BPP34C10 und 2 Moläqu.  $3\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  in  $(\text{ClCH}_2)_2/\text{MeNO}_2$  mit  $i\text{Pr}_2\text{O}$  und solche von  $[\text{BPP34C10} \cdot (4\text{-H})_2(\text{PF}_6)_2]$  durch langsames Einengen einer Lösung von BPP34C10 und 2 Moläqu.  $4\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  in  $\text{Me}_2\text{CO}/\text{PhH}$  bei  $20^\circ\text{C}$  erhalten.
- [14] Kristallstrukturdaten von  $[\text{BPP34C10} \cdot (3\text{-H})_2(\text{PF}_6)_2] \cdot \text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{14} \cdot 2\text{PF}_6 \cdot 1.5\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 1395.21$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.619(1)$ ,  $b = 17.292(1)$ ,  $c = 22.109(2)$  Å,  $\alpha = 79.64(1)$ ,  $\beta = 79.54(1)$ ,  $\gamma = 76.94(1)^\circ$ ,  $V = 3848.2(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.204$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.289$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1462$ . Mit einem Siemens-P4/PC-RA-Diffraktometer (graphitmonochromatisierte  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) wurden 7886 unabhängige Reflexe gesammelt ( $\omega$ -Scan,  $2\theta < 110^\circ$ ), davon wurden 3168 mit  $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$  als beobachtet eingestuft. Die Daten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisations-Faktoren korrigiert, nicht aber im Hinblick auf Absorption. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Wegen der geringen Zahl der beobachteten Reflexe wurden alle aromatischen Ringe sowie die  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen als starre Einheiten verfeinert. Nur letztere und die Polyetherketten wurden anisotrop verfeinert, die übrige Struktur blieb isotrop. Den Wasserstoffatomen des [3]Pseudorotaxan-Komplexes wurden idealisierte Positionen mit  $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  zugeordnet. Die Wasserstoffatome von MeOH und H<sub>2</sub>O konnten nicht lokalisiert werden. Verfeinerung von 795 Parametern gegen  $F^2$  nach der Vollmatrixkleinste-Fehlerquadrate-Methode lieferte  $R_1 = 0.1567$  und  $wR_2 = 0.4087$ . – Kristallstrukturdaten von  $[\text{BPP34C10} \cdot (4\text{-H})_2(\text{PF}_6)_2] \cdot \text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_{18} \cdot 2\text{PF}_6 \cdot \text{PhH}$ ,  $M_r = 1473.21$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12.513(1)$ ,  $b = 16.555(1)$ ,  $c = 18.592(1)$  Å,  $\beta = 96.10(1)^\circ$ ,  $V = 3829.7(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$  (das [3]Pseudorotaxan-Übermolekül hat  $C_1$ -Symmetrie),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.278$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.334$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1532$ . Mit einem Siemens-P4/RA-Diffraktometer (Graphit-Monochromator,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $2\theta < 120^\circ$ ) wurden 5661 unabhängige Reflexe gesammelt, davon 3507 mit  $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$  als beobachtet eingestuft. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert, nicht aber im Hinblick auf Absorption. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und alle Nichtwasserstoffatome – mit Ausnahme der PhH-Moleküle (partielle Besetzung) – wurden mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  anisotrop verfeinert. Die  $\text{PF}_6^-$ -Ionen, ein Teil des Kronenethermakrocyclus sowie die terminale N-Benzylgruppe waren fehlgeordnet; die entsprechenden Atome wurden jeweils auf zwei halbbesetzte Positionen verteilt, auf denen sie verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierte Positionen gesetzt ( $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ ) und im Reiter-Modell verfeinert. Die Verfeinerung von 607 Parametern lieferte  $R_1 = 0.1101$  und  $wR_2 = 0.3232$ . – Die Berechnungen für beide Strukturen wurden mit dem Programmpaket SHELXTL (Version 5.03) auf einem SGI-Computer durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100088“ 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: deposit@chem-crys.cam.ac.uk).
- [15] Die Bildung von Pseudorotaxan-ähnlichen Einschlußkomplexen aus BPP34C10 und den Dialkylammonium-Ionen wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch und durch Flüssigkeits-Sekundärionen(LSI)-Massenspektrometrie (VG-Zabspec-Massenspektrometer, Cäsium-Ionenquelle, *m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix) in Lösung und in der „Gasphase“ nachgewiesen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$  (2/1),  $20^\circ\text{C}$ ) einer Lösung von BPP34C10 und  $3\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  (1:2) zeigt plausible Änderungen ( $\Delta\delta \geq 0.05$ ) der chemischen Verschiebung von  $\Delta\delta = -0.10$ ,  $-0.15$ ,  $-0.08$  und  $-0.06$  für die Signale der *o*-Carboxy-, *m*-Carboxy-, der gebundenen (4-Carboxy)benzyl- bzw. der benzyllischen Protonen des  $3\text{-H}^+$ -Ions. Das Signal der  $\gamma/\delta$ -Protonen des BPP34C10-Makrocyclus ist um  $\Delta\delta = -0.08$  verschoben. Um weniger als  $\Delta\delta = 0.05$  verschobene <sup>1</sup>H-NMR-Signale (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$  (2/1),  $20^\circ\text{C}$ ) werden auch mit einer 1:2-Mischung aus BPP34C10 und  $4\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  erhalten. Relativ große Verschiebungen wurden für die Protonensignale der Isothalsäureeinheit des sekundären Dialkylammonium-Ions erhalten ( $\Delta\delta = -0.09$  (4-H) und  $-0.20$  (2-H, 6-H)), während die Signale der benachbarten (3,5-Dicarboxy)benzyl-Protonen um  $\Delta\delta = -0.10$  zu höherem Feld verschoben sind. Die Signale der Hydrochinon-Protonen und der  $\alpha$ -Protonen des makrocyclischen Polyethers zeigen  $\delta$ -Werte von  $-0.11$  und  $-0.05$ . Das LSI-Massenspektrum einer 1:2-Mischung aus BPP34C10 und  $3\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  zeigt einen Peak bei  $m/z$  1165 für  $[\text{BPP34C10} \cdot (3\text{-H})_2(\text{PF}_6)]^+$ . Ähnlich zeigt das LSI-Massenspektrum einer Lösung von BPP34C10 und  $4\text{-H} \cdot \text{PF}_6$  (1:2) einen Peak bei  $m/z$  1254 für  $[\text{BPP34C10} \cdot (4\text{-H})_2(\text{PF}_6) + \text{H}]^+$ .
- [16] Nach dieser Entdeckung untersuchen wir erneut die Kristallstruktur [9b,c] des 2:2-Komplexes aus  $\alpha,\alpha'$ -Bis(benzylammonium)-*p*-xylo-bis(hexafluorophosphat) und BPP34C10. Eine der F-P-F-Hauptachsen eines  $\text{PF}_6^-$ -Ions weist zwischen die beiden  $\text{NH}_4^+$ -Zentren in der zentralen Spalte des Komplexes. Die Abstände zwischen den Wasserstoffatomen des 2:2-Komplexes zu einem dieser „axialen“ Fluoratome sind sämtlich größer als 2.8 Å. Ein Abstand von ca. 2.5 Å wurde dagegen zwischen einem der benzyllischen Wasserstoffatome des Komplexes und einem „äquatorialen“ Fluoratom des  $\text{PF}_6^-$ -Ions festgestellt.
- [17] J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1–17.
- [18] R. Alcalá, S. Martínez-Carrera, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 1671–1677.
- [19] F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Trends Polym. Sci.* **1996**, *4*, 208–211.
- [20] a) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1041–1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1039–1057; b) *ibid.* **1988**, *100*, 1041–1052 bzw. **1988**, *27*, 1009–1020.
- [21] Siehe z. B.: a) F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2888–2896; b) L. J. Fitzgerald, J. C. Gallucci, R. E. Gerkin, *ibid.* **1991**, *47*, 776–782; c) H. Diaz, K. Y. Tsang, D. Choo, J. W. Kelly, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3533–3545.
- [22] A. Zafar, J. Yang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2327–2330.
- [23] Whang und Kim berichteten kürzlich über eine Kombination aus Wasserstoffbrückenbindung und dativer Bindung zur Bildung verflochtener supramolekularer Anordnungen: D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 451–452.

## Bildung von Metall-Metall-Mehrfachbindungen zwischen zwei Wolfram-Calix[4]aren-Einheiten durch reduktive Kupplung\*\*

Luca Giannini, Euro Solari, Antonio Zanotti-Gerosa, Carlo Floriani,\* Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

Die Bedeutung der Metall-Metall-Mehrfachbindung wurde von Cotton und Walton in ihrem klassischen Buch ausführlich diskutiert.<sup>[1]</sup> Die Reaktivität dieser funktionellen Gruppe hängt stark von den Ligand-Donoratomen und der Koordinations-sphäre der Metallatome ab. Dies gilt besonders für die Reaktivität von Bindungen zwischen Metallen der Gruppe 6, die durch Alkoxogruppen stabilisiert werden.<sup>[1, 2]</sup> Wir werden im folgenden das Calix[4]aren-Tetraanion als Stützliganden betrachten.<sup>[3, 4]</sup>

Unser Einstieg in dieses Forschungsgebiet<sup>[5]</sup> begann mit dem Studium der Reduktion der Stammverbindung [*cis*-Cl<sub>2</sub>W(calix[4]aren)] **1**,<sup>[4b]</sup> über die wir vor wenigen Jahren berichteten. Die Lewis-Säure-katalysierte Isomerisierung von **1** zum isomeren [*trans*-Cl<sub>2</sub>W(calix[4]aren)] muß bei entsprechenden Untersuchungen vermieden werden.<sup>[6]</sup> Komplex **1** kann nach Schema 1 kontrolliert reduziert werden.

Die in Schema 1 zusammengefaßten Reaktionsweisen gelten unter den für **3** und **4** ausführlich beschriebenen Bedingungen. Es wurden nicht alle Reaktionsparameter (Art des Reduktionsmittels, Lösungsmittel, stöchiometrisches Verhältnis) untersucht, die diese Reduktion oft beeinflussen. Jede der im Schema gezeigten Reduktionsmethoden führt zu strukturell und chemisch bemerkenswerten Verbindungen. Betrug das stöchiometrische Verhältnis von K:W bei der Reduktion 1:1, so wurde die paramagnetische Wolfram(v)-Verbindung **2** erhalten. In ihrer Struktur unterscheidet sie sich nicht wesentlich von der Ausgangsverbindung **1**. Es ist jedoch ungewöhnlich, daß K<sup>+</sup> innerhalb des Calix[4]arens komplexiert wird, wobei zum Teil ein  $\pi$ -basischer Hohlraum zur Solvation des Alkalimetall-Kations beiträgt.<sup>[7–9]</sup> Die Erhöhung des Verhältnisses von Reduktionsmittel zu Wolfram auf 2:1 und die Verwendung von Naphthalinnatrium führte zu einem Metallocalix[4]aren mit

[\*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. L. Giannini, Dr. E. Solari, Dr. A. Zanotti-Gerosa Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne BCH 3307, CH-1015 Lausanne (Schweiz)  
Telefax: Int. + 41/21 692 39 05  
Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli  
Dipartimento di Chimica, Università di Parma  
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Grant. No. 20-40268.94) und von Ciba-Geigy SA (Basel, Schweiz) gefördert.