

- [13] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{BPP34C10} \cdot (3\text{-H})_2(\text{PF}_6)_2]$ wurden durch Überschieben 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°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, $\alpha = 79.64(1)$, $\beta = 79.54(1)$, $\gamma = 76.94(1)^\circ$, $V = 3848.2(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.204$ g cm⁻³, $\mu = 1.289$ mm⁻¹, $F(000) = 1462$. Mit einem Siemens-P4/PC-RA-Diffraktometer (graphitmonochromatisierte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) wurden 7886 unabhängige Reflexe gesammelt (ω -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 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 H₂O 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, $\beta = 96.10(1)^\circ$, $V = 3829.7(5)$ Å³, $Z = 2$ (das [3]Pseudorotaxan-Übermolekül hat C_1 -Symmetrie), $\rho_{\text{ber.}} = 1.278$ g cm⁻³, $\mu = 1.334$ mm⁻¹, $F(000) = 1532$. Mit einem Siemens-P4/RA-Diffraktometer (Graphit-Monochromator, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, ω -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 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 ¹H-NMR-spektroskopisch und durch Flüssigkeits-Sekundärionen(LSI)-Massenspektrometrie (VG-Zabspec-Massenspektrometer, Cäsium-Ionenquelle, *m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix) in Lösung und in der „Gasphase“ nachgewiesen. Das ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ (2/1), 20°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-H^+ -Ions. Das Signal der γ/δ -Protonen des BPP34C10-Makrocyclus ist um $\Delta\delta = -0.08$ verschoben. Um weniger als $\Delta\delta = 0.05$ verschobene ¹H-NMR-Signale (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ (2/1), 20°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 α -Protonen des makrocyclischen Polyethers zeigen δ -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 α,α' -Bis(benzylammonium)-*p*-xylo-bis(hexafluorophosphat) und BPP34C10. Eine der F-P-F-Hauptachsen eines PF_6^- -Ions weist zwischen die beiden 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 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.^[1] 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.^[1, 2] Wir werden im folgenden das Calix[4]aren-Tetraanion als Stützliganden betrachten.^[3, 4]

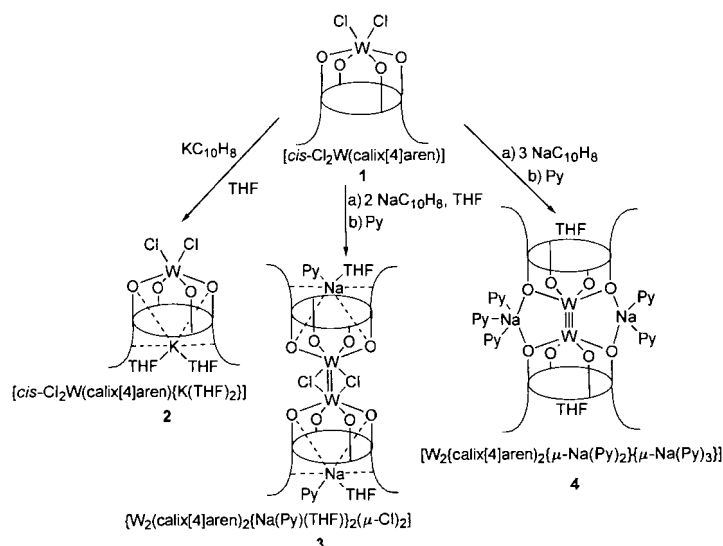
Unser Einstieg in dieses Forschungsgebiet^[5] begann mit dem Studium der Reduktion der Stammverbindung [*cis*-Cl₂W(calix[4]aren)] **1**,^[4b] über die wir vor wenigen Jahren berichteten. Die Lewis-Säure-katalysierte Isomerisierung von **1** zum isomeren [*trans*-Cl₂W(calix[4]aren)] muß bei entsprechenden Untersuchungen vermieden werden.^[6] 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⁺ innerhalb des Calix[4]arens komplexiert wird, wobei zum Teil ein π -basischer Hohlraum zur Solvation des Alkalimetall-Kations beiträgt.^[7–9] 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.



Schema 1. Py = Pyridin.

einer W-W-Doppelbindung, dem Komplex 3. Die beim Umkristallisieren aus Pyridin/THF erhaltenen Kristalle der Verbindung 3 wurden röntgenographisch untersucht (Abb. 1). Danach liegt 3 als zentrosymmetrisches Dimer aus zwei Wolfram-Calix[4]aren-Einheiten vor.^[10]

Die Sechsfachkoordination am Metall hebt die Planarität der O4-Donoratomeinheit und die *cone*-Konformation des Calix[4]arens auf. Die einander gegenüberliegenden C1...C6- und C15...C20-Ringe sind dabei fast parallel zueinander [Diederwinkel $16.7(4)^\circ$] sowie zu der Bezugsebene C7, C14, C21, C28 [Diederwinkel $173.0(3)^\circ$ und $170.3(3)^\circ$] angeordnet. Das durch O1, O3, THF und Pyridin solvatisierte Natrium-Kation

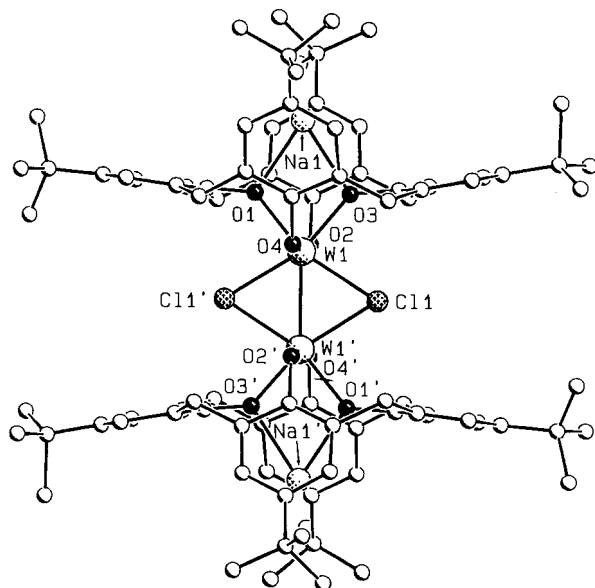


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung der Struktur von Komplex 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: W1-W1' 2.614(1), W1-Cl1 2.430(3), W1-Cl1' 2.433(3), W1-O1 2.004(7), W1-O2 1.976(8), W1-O3 2.010(8), W1-O4 1.985(8), Na1-O1 2.344(8), Na1-O3 2.346(11), Na1-O5 2.446(14), Na1-N1 2.342(17). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Cl1-W1-Cl1' 115.0(1), Cl1-W1-O3 83.1(3), Cl1-W1-O1 161.3(2), Cl1'-W1-O1 83.7(2), Cl1'-W1-O3 162.0(2), O2-W1-O4 168.8(3), O1-W1-O3 78.2(3), W1-Cl1-W1' 65.0(1). Fehlgeordnete Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Symmetrietransformation für die Atome mit Hochstrich: $-x, -y, -z$. Lösungsmittelmoleküle in der Umgebung des Natrium-Kations wurden weggelassen.

ist zusätzlich η^3 an die C22...C27-Areneinheit gebunden [Na...C22 3.228(14), Na...C26 3.213(13), Na...C27 3.094 Å].^[7-11] Komplex 3 kann als NaCl-Carrier in Kohlenwasserstoffen betrachtet werden. Die Komplexe 2 und 3 zeigen einen neuartigen Typ des Einschusses von Alkalimetall-Kationen durch den Calix[4]aren-Hohlraum.^[8, 9] Die Strukturparameter der zentralen Einheit von 3 sind mit einer W=W-Bindungslänge von 2.614(1) Å,^[12] und W-Cl-[W-Cl1 2.430(3), W-Cl1' 2.433(3) Å] und W-O-Bindungslängen [W-O_{av} 1.995(8) Å] im üblichen Bereich, aber länger als die in 1 [W-Cl 2.319(2) Å, W-O_{av} 1.870(4) Å]. Die Reduktion von 1 mit drei Äquivalenten Naphthalinnatrium oder aber die Reduktion von 3 mit einem Äquivalent ergab das in Abbildung 2 gezeigte Dimer 4.^[13]

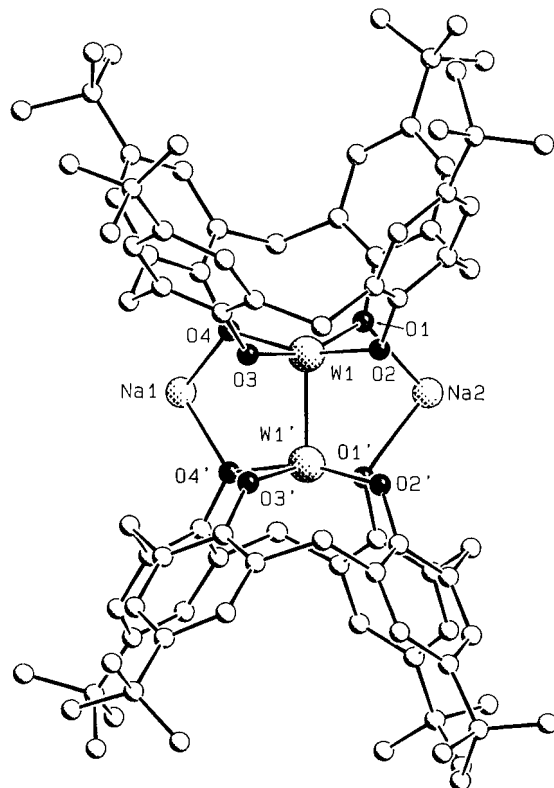


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung der Struktur von Komplex 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: W1-W1' 2.313(1), W1-O1 2.018(5), W1-O2 1.958(5), W1-O3 1.937(5), W1-O4 2.016(5), Na1-O4 2.279(7), Na2-O1 2.356(7), Na2-N3 2.586(16), Na2-N4 2.545(15). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O3-W1-O4 87.5(2), O2-W1-O4 162.6(3), O2-W1-O3 88.9(2), O1-W1-O4 87.7(2), O1-W1-O3 160.6(3), O1-W1-O2 90.1(2). Fehlgeordnete Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Symmetrietransformation für die Atome mit Hochstrich: $x, 0.5-y, z$. Lösungsmittelmoleküle in der Umgebung des Natrium-Kations wurden weggelassen.

Der Komplex weist *m*-Symmetrie auf, und das Calix[4]aren liegt, wie in Komplexen mit fünffach koordiniertem Metallatom zu erwarten, in der *cone*-Konformation vor. Das Metallatom ist um 0.316(1) Å aus der O4-Ebene versetzt, und die W-W-Bindungsachse bildet mit der Normalen zur O4-Ebene einen Diederwinkel von $4.5(2)^\circ$. Die Koordinationssphäre der W=W-Einheit ist ein tetragonales Prisma; die beiden Wolframatome befinden sich jeweils annähernd in der Mitte einer Seite. Der Diederwinkel zwischen den beiden O4-Ebenen beträgt $9.0(2)^\circ$. Die Strukturparameter einschließlich der W-W-Bindungslänge von 2.313(1) Å, in Einklang mit einer Metall-Metall-Dreifachbindung,^[14] liegen im üblichen Bereich. Gegenwärtig konzentrieren wir uns darauf, a) die M-M-Einheit von den verbrückenden Liganden zu trennen, um so die Verbindungen 3 und 4 für

Reaktivitätsuntersuchungen zugänglich zu machen, b) die Dimere 3 und 4 als Bausteine für supramolekulare Aggregate einzusetzen^[15] und c) die Fähigkeit zur Komplexbildung von Alkalimetall-Kationen durch Metallocalix[4]arene, wie sie bei den Komplexen 3 und 4 deutlich wurde, weiter zu nutzen. In diesem Zusammenhang werden wir eine Strategie zur genaueren Formulierung des Calix[4]aren-Hohlraums ausarbeiten, um dort organische und anorganische Kationen zu binden und die sehr hydrophobe Umgebung des Calix[4]aren-Hohlraums dieser Verbindungen als Alkalimetall-Kationen-Träger in Kohlenwasserstoffen nutzen.

Experimentelles

3: Eine Lösung von $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ (45 + 6.5 + 3 mL, 0.315 M, insgesamt 17.2 mmol) in THF wurde zwischen -60°C und Raumtemperatur zu einer Suspension von $1 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ (7.95 g, 7.01 mmol) in THF (100 mL) zugegeben. Man erhielt eine Suspension eines gelben Feststoffes in einer grünen Lösung. Die Mischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und dann 12 h bei Raumtemperatur belassen. Der Feststoff wurde 2 d mit frisch destilliertem THF (100 mL) extrahiert. Es entstand eine gelbe Suspension. Der Feststoff wurde gesammelt und im Vakuum getrocknet (2.91 g, 37.5%). Elementaranalyse für $3 \cdot 2\text{THF} \cdot \text{C}_{112}\text{H}_{152}\text{Cl}_2\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{W}_2$, ber. (gef.): C 60.95 (61.04), H 6.94 (7.20). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, 323 K): δ = 7.22 (s, ArH), überlappend mit $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ -Signal 7.03 (s, 4H, ArH), 4.93 (d, J = 13.7 Hz, 4H, *endo-CH*), 3.65 (m, 12H, THF), 3.46 (d, J = 13.7 Hz, 4H, *exo-CH*), 1.64 (m, 12H, THF), 1.29 (s, 18H, *t*Bu), 0.98 (s, 18H, *t*Bu). Der aus Py/THF umkristallisierte Feststoff ergab Kristalle der Formel $3 \cdot 1.6\text{Py} \cdot 0.2\text{THF}$ (einer andersartig solvatisierten Spezies), die für Röntgenstrukturanalysen geeignet waren.

4: Eine Lösung von $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ (50.5 mL, 0.315 M, 15.9 mmol) in THF wurde bei -30°C zu einer Suspension von $1 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ (6.00 g, 5.29 mmol) in THF (200 mL) zugegeben. Die resultierende grüne Mischung wurde innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt und dann 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren von NaCl wurde eine grüne Lösung erhalten, die im Vakuum auf ca. 80 mL eingedunstet wurde. Schließlich wurde Pyridin (80 mL) zugesetzt und die Suspension 1 h unter Rückfluß erhitzt. 6 h Stehenlassen bei Raumtemperatur ergab grüne Kristalle von 4, die gesammelt und im Vakuum getrocknet wurden (3.94 g, 68.8%). Beim Trocknen im Vakuum wurde ein Solvensmolekül Pyridin entfernt. Elementaranalyse für $4 \cdot \text{C}_{116}\text{H}_{140}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{W}_2$, ber. (gef.): C 64.38 (64.40), H 6.52 (6.65), N 2.59 (2.70). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$, 298 K): δ = 8.48 (m, 4H, Py), 7.64 (m, 2H, Py), 7.23 (m, 4H, Py), 6.97 (s, 8H, ArH), 4.77 (d, J = 11.2 Hz, 4H, *endo-CH*), 3.55 (m, 4H, THF), 3.05 (d, J = 11.2 Hz, 4H, *exo-CH*), 1.71 (m, 4H, THF), 1.06 (s, 36H, *t*Bu).

Eingegangen am 4. Oktober 1996 [Z 9616]

Stichworte: Calixarene · Metall-Metall-Bindungen · Wolfram

- [9] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1997**, 183–184.
- [10] Kristallstrukturanalyse von 3: $\text{C}_{106}\text{H}_{130}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{W}_2 \cdot 1.6\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M = 2217.8$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.177(3)$, $b = 19.803(4)$, $c = 20.896(4)$ Å, $\beta = 97.97(2)^\circ$, $V = 5810(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.268 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2278.4$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 21.26 \text{ cm}^{-1}$, Kristallgröße $0.17 \times 0.24 \times 0.38$ mm. Die Struktur wurde nach der Schwereatommethode gelöst und für alle Nichtwasserstoffe mit Ausnahme der fehlgeordneten anisotrop verfeinert. 6285 unabhängige Reflexe [$F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$] wurden bei $T = 135$ K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer ($6 < 2\theta < 50^\circ$) gesammelt und bezüglich der Absorption korrigiert; $R = 0.072$ ($wR = 0.181$). Weitere Einzelheiten siehe Lit. [13] sowie hinterlegtes Material.
- [11] Alkalimetall-Kation-Aren-Wechselwirkungen: E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501–1523.
- [12] a) A. Bino, F. A. Cotton, Z. Dori, J. C. Sekutowski, *Inorg. Chem.* **1987**, *17*, 2946–2950; b) L. B. Anderson, F. A. Cotton, D. DeMarco, A. Fang, W. H. Ilsey, B. W. S. Kolthammer, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5078–5086; c) F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. F. Fredrich, D. DeMarco, R. A. Walton, *ibid.* **1983**, *105*, 3088–3097; d) M. H. Chisholm, D. M. Ho, J. C. Huffman, W. G. van der Sluys, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1115–1123.
- [13] Kristallstrukturanalyse von 4: $\text{C}_{113}\text{H}_{129}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_8\text{W}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $M = 2243.2$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $a = 24.962(3)$, $b = 34.877(4)$, $c = 12.869(2)$ Å, $V = 11204(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.330 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 4624$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å), $\mu(\text{CuK}\alpha) = 43.02 \text{ cm}^{-1}$, Kristallgröße $0.11 \times 0.13 \times 0.58$ mm. Die Struktur wurde nach der Schwereatommethode gelöst und für alle Nichtwasserstoffe mit Ausnahme der fehlgeordneten anisotrop verfeinert. 8437 unabhängige Reflexe [$F_o^2 > 0$] wurden bei $T = 295$ K auf einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer ($6 < 2\theta < 140^\circ$) gesammelt und bezüglich der Absorption korrigiert; $R = 0.045$ ($wR = 0.137$). Alle Rechnungen wurden auf einem Quansan Personal Computer mit einem Intel Pentium Prozessor durchgeführt. Die kristallographischen Daten (mit Ausnahme der Strukturdaten) der hier veröffentlichten Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-163“ 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@chemcrs.cam.ac.uk).
- [14] Kap. 5 in Lit. [1].
- [15] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1996**, 119–120.

Voraussagen zur Struktur von [18]Annulenen mit ab-initio-Dichtefunktional- und Hartree-Fock-Rechnungen im Vergleich: Belege für Bindungslokalisierung und verringerte Ringströme in bicycloannulierten [18]Annulenen**

Kim K. Baldrige und Jay S. Siegel*

Aus sterischen Gründen sollten nach Mislow höhere Annulene nicht planar sein und daher auch keine „aromatische“ Stabilisierung aufweisen^[1] (Abb. 1). Diese plausible Voraussage ergab sich aus einem Abwägen des bekanntermaßen hohen Energieaufwandes für Kontakte unterhalb des van-der-Waals-Abstandes und ungewöhnliche Winkel gegenüber der zur damaligen Zeit eher vage geschätzten Energie der aromatischen Stabilisierung. Tatsächlich erhielt man erst durch geschickte Tricks wie bei den Methano[10]- und -[14]annulenen von Vogel et al.^[2] und den Dimethyldihydropyrenen von Boeckelheide und Mitchell^[3]

[*] Prof. J. S. Siegel

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

Dr. K. K. Baldrige
San Diego Supercomputer Center
P.O. Box 85608, San Diego, CA 92186-9784 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation und dem San Diego Supercomputer Center gefördert.

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2nd Ed., Clarendon, Oxford, **1993**.
- [2] a) M. H. Chisholm, I. P. Rothwell in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. G. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, Kap. 15.3; b) M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 420; c) *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 665; d) *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 21–30; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 21–30; e) W. E. Buhro, M. H. Chisholm, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 311.
- [3] Metallierung von Calix[4]arenen: a) S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 610–611; b) M. M. Olmstead, G. Sigel, H. Hope, X. Xu, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8087–8091; c) G. E. Hofmeister, F. E. Kahn, S. F. Pedersen, *ibid.* **1989**, *111*, 2318–2319; d) G. E. Hofmeister, E. Alvarado, J. A. Leary, D. I. Yoon, S. F. Pedersen, *ibid.* **1990**, *112*, 8843–8851; e) B. M. Furphy, J. M. Harrowfield, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, F. R. Wilner, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4231–4236.
- [4] a) F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 640–641, 1083–1084; b) F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4465–4468; c) J. A. Acho, L. H. Doerr, S. J. Lippard, *ibid.* **1995**, *34*, 2542–2556.
- [5] Beschreibung einer $[\text{Mo}_2(\text{Ac})_2]^{2+}$ -Einheit, die durch einen teilweise deprotonierten, einzelnen Calix[4]aren-Liganden gestützt wird: J. A. Acho, T. Ren, J. W. Yun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5226–5233.
- [6] Die Vorschrift zur Synthese sowie Kristallstrukturdaten von $[\text{trans-Cl}_2\text{W}(\text{calix}[4]\text{aren})]$ liegen vor.
- [7] Bedeutung von Alkalimetall-Kation- π -Wechselwirkungen: D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163–168.
- [8] Die π -Wechselwirkung der Alkalimetall-Kationen innerhalb des Calix[4]aren-Hohlraums wurde durch Massenspektrometrie nachgewiesen: F. Inokuchi, Y. Miyahara, T. Inazu, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1459–1462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1364–1366.