

dären Stapelwechselwirkungen maximiert werden, ohne daß eine zu starke Spannung für die koordinative Bindung entsteht. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen einer früheren Untersuchung, die besagten, daß die Bildung von Doppel- oder Tripelhelices mit einem gegebenen Liganden durch die bevorzugte Koordinationsgeometrie des Metallzentrums gesteuert wird.^[13] $[\text{Ag}_3(3)_3](\text{BF}_4)_3$ hat wegen der engen Stapelung eine sehr kompakte Struktur und kristallisiert in einer kubischen Raumgruppe, wobei die Kristalldichte 8% höher ist als bei $[\text{Ag}_2(2)_2](\text{BF}_4)_2$. In Lösung scheint das trimere Kation allerdings instabil zu sein, denn ES-Massen- und ^1H -NMR-Spektren zufolge dissoziiert das Komplex-Ion teilweise zu $[\text{Ag}_3(3)_2]^{2+}$. Derzeit untersuchen wir diesen Vorgang.

Experimentelles

Die Liganden **2** und **3** wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert^[8,9]. Bei einer typischen Komplexsynthese wurden Lösungen von 0.5 mmol Ligand in 5 mL Dichlormethan und von 0.5 mmol AgBF_4 in 5 mL Methanol gemischt und 15 min gerührt. Die Lösung wurde zur Trockne eingedunstet und der Rückstand in 5 mL Acetonitril aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von unlöslichem Material wurden Kristalle durch Eindiffundieren von Diethylether in die Acetonitrillösung gezüchtet.

$[\text{Ag}_2(2)_2](\text{BF}_4)_2$: Schmp. 205–210 °C (Zers.); Elementaranalyse ber. für $\text{Ag}_2\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_4\text{B}_2\text{F}_8$: C 50.71, H 3.92, N 7.10%; gef.: C 50.58, H 3.96, N 7.10%. ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_3]\text{MeCN}$, TMS, 22 °C): δ = 2.49 (dd, J = 11.5, 14.1 Hz, 2H), 3.12 (dd, J = 2.8, 14.1 Hz, 2H), 4.15 (dq, 2H), 4.45 (dd, 2H), 5.19 (dd, 2H), 6.48 (t, 2H), 6.73 (t, 4H), 6.99 (d, 4H), 8.16 (d, 2H), 8.33 (t, 1H).

$[\text{Ag}_3(3)_3](\text{BF}_4)_3$: Schmp. 220–225 °C (Zers.); Elementaranalyse ber. für $\text{Ag}_3\text{C}_{60}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_5\text{B}_3\text{F}_{12}$: C 48.97, H 3.39, N 7.45%; gef.: C 49.08, H 3.54, N 7.66%. ^1H -NMR (300 MHz, $[\text{D}_3]\text{MeCN}$, TMS, 22 °C): δ = 4.32 (br., t, 2H), 4.98 (br., t, 2H), 5.17 (br., 2H), 7.08 (br., 2H), 7.22–7.25 (m, 6H), 8.15 (d, 2H), 8.24 (t, 1H).

Eingegangen am 27. Januar 1997 [Z 10039]

Stichworte: Chiralität • Helixstrukturen • N-Liganden • Silber

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995, Kap. 9.
- [2] A. F. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 9.
- [3] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843; E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996.
- [4] J. Libman, Y. Tor, A. Shanz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5880.
- [5] C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1830.
- [6] M. Albrecht, *Synlett* **1996**, 565; B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7221.
- [7] C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2920.
- [8] H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500.
- [9] R. Nesper, P. Pregosin, K. Püntener, M. Wörle, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2239.
- [10] D. A. Evans, J. A. Murry, M. C. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5814.
- [11] Für beide Strukturanalysen gilt: Für die Verfeinerungen wurden Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(F_o)$ verwendet, es wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen^[14] durchgeführt, für die Strukturlösung wurden Direkte Methoden (MULTAN 87^[15]) und eine Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung (XTAL 3.2^[16]) genutzt, und H-Atome wurden auf berechneten Lagen eingeführt. – $[\text{Ag}_2(2)_2](\text{BF}_4)_2$: Farblose Kristalle, $0.28 \times 0.29 \times 0.38 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1$, $a = 11.762(2)$, $b = 18.863(2)$, $c = 12.4234(7) \text{ Å}$, $\beta = 117.179(4)^\circ$, $V = 2452.0(5) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.60 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ Å}$, ω -2 θ -Scan, $T = 170 \text{ K}$, 6687 gemessene Reflexe, 6130 unabhängige, eingeschlossen Friedel-Paare, 5942 wurden in der Verfeinerung verwendet ($\mu = 7.116 \text{ mm}^{-1}$, $A_{\text{min}}^* = 3.187$, $A_{\text{max}}^* = 8.971$), 651 Parameter, $R = 0.060$, $wR = 0.069$ ($w = 1/\sigma^2(F_o) + 0.0001(F_o)^2$); min./max. Restelektrodenichte $-1.91/2.63 \text{ e Å}^{-3}$; Flack-Parameter^[17] $x = 0.01(2)$. – $[\text{Ag}_3(3)_3](\text{BF}_4)_3$: Farblose Kristalle, $0.10 \times 0.22 \times 0.25 \text{ mm}^3$, kubisch, $P2_13$, $a = 18.669(1) \text{ Å}$, $V = 6507(1) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.73 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.7107 \text{ Å}$, ω -2 θ -Scan, $T = 295 \text{ K}$, 6734 gemessene Reflexe, eingeschlossen Friedel-Paare, 3046 unabhängige, 2247 wurden in der Verfeinerung verwendet ($\mu = 0.991 \text{ mm}^{-1}$, $A_{\text{min}}^* = 1.169$, $A_{\text{max}}^* = 1.244$), 296 Parameter, $R = 0.049$, $wR = 0.049$ ($w = 1$); min./max. Restelektrodenichte $-1.73/0.73 \text{ e Å}^{-3}$. Flack-Parameter^[17] $x = 0.12(12)$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100149“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos

bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [12] B. Hasenkopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838.
- [13] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropiani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440.
- [14] E. Blanc, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1035.
- [15] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hill, L. Lessinger, D. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson: MULTAN 87, Universitäten von York (England) und Louvain-la-Neuve (Belgien), 1987.
- [16] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart: XTAL 3.2 User's Manual, Universitäten von Western Australia, Genf und Maryland, 1992.
- [17] G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, *41*, 500.

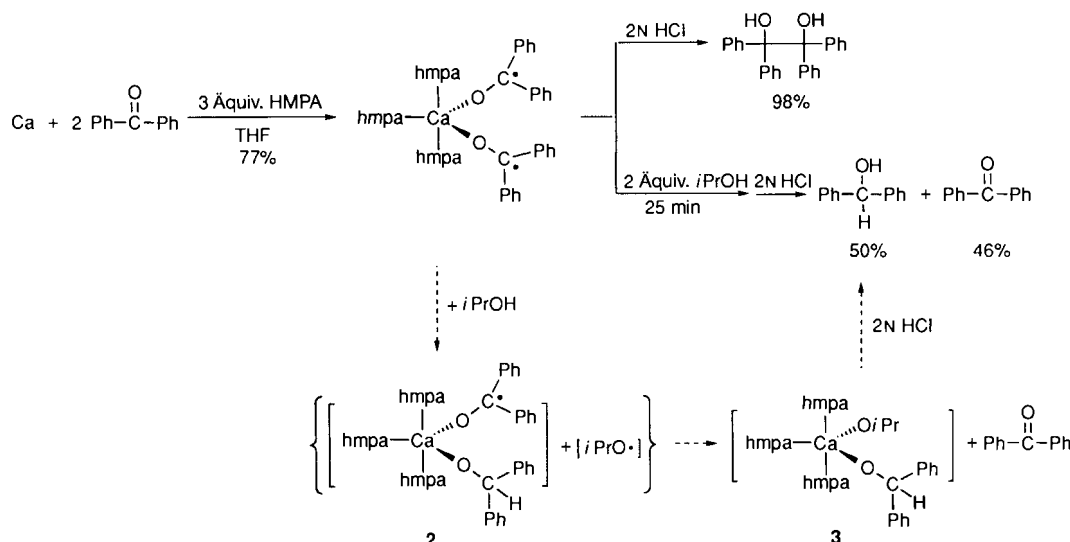
Charakterisierung der Struktur eines Benzophenonketylkomplexes**

Zhaomin Hou,* Xueshun Jia, Mikio Hoshino und Yasuo Wakatsuki

Zwar ist die Bildung von Ketylen über die Ein-Elektronen-Reduktion von Ketonen seit über einhundert Jahren bekannt,^[1,2] allerdings wurden die Strukturen dieser wichtigen hochreaktiven Verbindungen nur selten charakterisiert – abgesehen von Fluorenonketylen, die von uns isoliert wurden.^[3] Die Isolierung und Charakterisierung neuer Ketylkomplexe ist nach wie vor von großer Bedeutung und großem Interesse. Benzophenonketyl gehört zu den bekanntesten und besonders häufig genutzten Ketylen.^[1,2,4] Frühere Versuche zur Isolierung eines Benzophenonketyls durch Verwendung von Reduktionsmitteln mit Titan und Lanthaniden in niedrigen Oxidationsstufen waren nicht erfolgreich.^[4–6] So liefert die Reaktion von $[\text{CpTiCl}_2]$ mit Benzophenon in THF/Ether rasch das entsprechende Pinacolkupplungsprodukt.^[6] Mit sterisch anspruchsvollen Titan-(II)-Reduktionsmitteln – wie $[\text{Ti}(\text{OSi}t\text{Bu}_3)_3]$ – wurde die Pinacolkupplung zwar unterdrückt, aber es kam zur Dimerisierung von Benzophenon über die Kupplung des *para*-Kohlenstoffatoms einer Phenylgruppe mit dem Carbonylkohlenstoffatom eines anderen Moleküls.^[5] Zwar wurden sterisch anspruchsvolle Lanthanid-haltige Reduktionsmittel, wie $[\text{Ln}(\text{OAr})_2(\text{L})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}t\text{Bu-4-Me-C}_6\text{H}_2$, $\text{L} = \text{thf}, \text{hmpa}$),^[3a,b] $[\text{R}_2\text{Sm}]$ ($\text{R} = \text{BH}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})_3$)^[7] oder Ln/hmpa ,^[3d] erfolgreich bei der Herstellung von Fluorenonketylkomplexen eingesetzt,^[3] doch lieferten sie in Reaktionen mit Benzophenon keine charakterisierbaren Benzophenonketylen – in einigen Fällen wurden sogar Produkte einer Wasserstoffabstraktion erhalten. Gemäß dieser Befunde sind Benzophenonketylen außerordentlich reaktiv und viel instabiler als die entsprechenden Fluorenonketylen. Durch Verwendung unterschiedlicher Reduktionsmittel stellten wir fest, daß charakterisierbare Benzophenonketylen durch die Bindung an ein Calcium(II)-Ion mit hmpa-Liganden isoliert werden können. Wir beschreiben hier die Isolierung und Charakterisierung eines Bis(benzophenonketyl)calciumkomplexes – der erste Benzophenon- und gleichzeitig der erste Erdalkalimetall-Ketylkomplex, dessen

* Dr. Z. Hou, Dr. X. Jia, Dr. M. Hoshino, Dr. Y. Wakatsuki
The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)
Hirosawa 2–1, Wako, Saitama 351–01 (Japan)
Telefax: Int. + 48/462-4665
E-mail: hou@postman.riken.go.jp

** Diese Arbeit wurde zum Teil durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.



Schema 1. Herstellung von **1** und Mechanismus der Umsetzung mit 2-Propanol.

Struktur charakterisiert wurde.^[8,9] Darüber hinaus wird die Reaktion dieses Komplexes mit 2-Propanol beschrieben.

In Anwesenheit von drei Äquivalenten Hexamethylphosphorsäuretriämid (HMPA) entsteht bei der Reaktion von Calcium mit zwei Äquivalenten Benzophenon in THF allmählich eine blaue Lösung, die nach Filtrieren, Einengen und Zugabe von Hexan **1** in Form von blauen, blockartigen Kristallen lieferte (Ausbeute an isoliertem Produkt 77%; Schema 1). Die UV/Vis- ($\lambda = 635 \text{ nm}$, $\epsilon = 3.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[5c] und ESR-Spektren ($g = 2.0028$) von **1** in THF ähneln stark denen der in situ erhaltenen Benzophenonketyls.^[5]

Gemäß Kristallstrukturanalyse ist **1** ein Bis(benzophenonketyl)calcium(II)komplex mit verzerrter trigonal-bipyramidaler Struktur. Ein hmpa- und zwei Ketylgruppen befinden sich in äquatorialer, zwei hmpa-Liganden in apicaler Position (Abb. 1).^[10] Die beiden Ketylgruppen bilden einen O-Ca-O-

Winkel von $114.2(4)^\circ$, der Abstand zwischen den beiden Radikalkohlenstoffatomen C(1) und C(14) beträgt 5.99 \AA . Die Gesamtstruktur von **1** ähnelt der des Calcium(II)komplexes $[\text{Ca}(\text{OAr})_2(\text{thf})_3]$ mit $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Bu-4-Me-C}_6\text{H}_2$.^[11] Auch die gemittelten Längen der Ca-O(Ketyl)-Bindungen in **1** von $2.20(1) \text{ \AA}$ sind ähnlich denen der Ca-OAr-Bindungen in $[\text{Ca}(\text{OAr})_2(\text{thf})_3]$ mit $2.206(6) \text{ \AA}$.^[11,12] Die gemittelten C-O-Bindungen der Benzophenonketyls in **1** ($1.31(2) \text{ \AA}$) sind deutlich länger als die im freien Benzophenon ($1.23(1) \text{ \AA}$),^[13] aber ähnlich denen in Fluorenoketylen mit 1.27 bis 1.31 \AA .^[13] Wie bei den Fluorenoketylen sind die Radikalkohlenstoffatome C(1) und C(14) in **1** nahezu koplanar zu den Atomen in ihrer Umgebung angeordnet (d_{max} der nach der Kleinste-Fehlerquadrat-Methode berechneten Ebene $< 0.03 \text{ \AA}$) und sp^2 -hybridisiert. Die Ebenen, die durch O(1)-C(1)-C(2)-C(8) und O(2)-C(14)-C(15)-C(21) aufgespannt werden, sind allerdings zu keinem Phenylring koplanar angeordnet. Der Diederwinkel zwischen der O(1)-C(1)-C(2)-C(8)-Ebene sowie dem C(2)-C(7)- und C(8)-C(13)-Phenylring beträgt 16 bzw. 30° , der zwischen der O(2)-C(14)-C(15)-C(21)-Ebene sowie dem C(15)-C(20)- und C(21)-C(26)-Phenylring 20 bzw. 30° . Dies steht in krassem Gegensatz zum Fluorenoketyl, bei dem alle Atome in der gleichen Ebene liegen.^[13] Die fehlende Planarität in der ganzen Benzophenonketyleinheit macht eine Stabilisierung des Radikals durch p_z - π -Orbitalwechselwirkungen mit den Phenylgruppen schwierig, so daß Benzophenonketyl viel reaktiver ist als Fluorenoketyl.

Die Hydrolyse von **1** liefert nahezu quantitativ das Kuppelungsprodukt Benzopinacol (Schema 1). Bei der Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten 2-Propanol in THF und nachfolgender Hydrolyse entstehen dagegen Benzhydrol und Benzophenon in 50 bzw. 46% Ausbeute (Schema 1). Die Reaktion kann über den in Schema 1 dargestellten Mechanismus erklärt werden. Einer der beiden Ketylgruppen in **1** abstrahiert ein Wasserstoffatom von 2-Propanol;^[14] dabei entsteht **2** und ein $i\text{PrO}^\bullet$ -Radikal. Die nachfolgende rasche Oxidation des Ketyls **2** durch das Inner-Sphere-Radikal $i\text{PrO}^\bullet$ liefert Benzophenon und **3**, das bei der Hydrolyse Benzhydrol liefert.

Experimentelles

Standardverfahren zur Synthese von **1**: Unter Argon werden Calciumplättchen (28 mg , 0.7 mmol) mit $2 \text{ Mol-}\%$ CH_2I_2 in THF (1 mL) 2 h gerührt, um die Metalloberfläche zu aktivieren. Dann wird Hexamethylphosphorsäuretriämid (HMPA, 0.36 mL , 2.1 mmol) mit einer Spritze zugesetzt. Nach Zugabe einer Lösung von

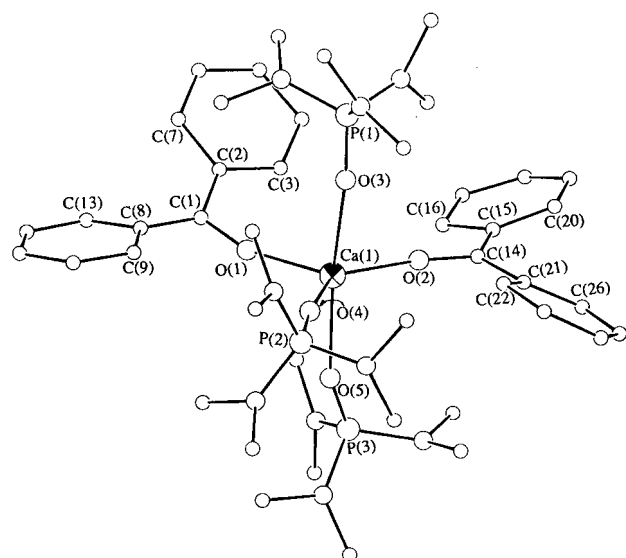


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ca(1)-O(1) $2.187(9)$, Ca(1)-O(2) $2.206(10)$, Ca(1)-O(3) $2.315(9)$, Ca(1)-O(4) $2.286(8)$, Ca(1)-O(5) $2.314(10)$, O(1)-C(1) $1.31(1)$, O(2)-C(14) $1.31(2)$; O(1)-Ca(1)-O(2) $114.2(4)$, O(1)-Ca(1)-O(3) $95.0(4)$, O(1)-Ca(1)-O(4) $110.2(4)$, O(1)-Ca(1)-O(5) $94.5(4)$, O(2)-Ca(1)-O(3) $89.4(4)$, O(2)-Ca(1)-O(4) $135.6(4)$, O(2)-Ca(1)-O(5) $90.0(4)$, O(3)-Ca(1)-O(4) $86.2(3)$, O(3)-Ca(1)-O(5) $169.8(4)$, O(4)-Ca(1)-O(5) $87.1(4)$, Ca(1)-O(1)-C(1) $162.5(8)$, Ca(1)-O(2)-C(14) $160.0(10)$.

Benzophenon (255 mg, 1.4 mmol) in THF entstand innerhalb weniger Minuten eine blaue Lösung. Diese wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Bei Zugabe von Hexan fiel **1** in Form blauer, blockartiger Kristalle aus (510 mg, 0.54 mmol, 77%). Elementaranalyse: ber. für $C_{44}H_{74}N_9O_3P_3Ca$: C 56.09, H 7.92, N 13.38; gef. C 55.81, H 8.03, N 13.33.

Eingegangen am 21. Januar 1997 [Z 10014]

Stichworte: Arene · Calcium · Radikale · Reduktionen · Strukturaufklärung

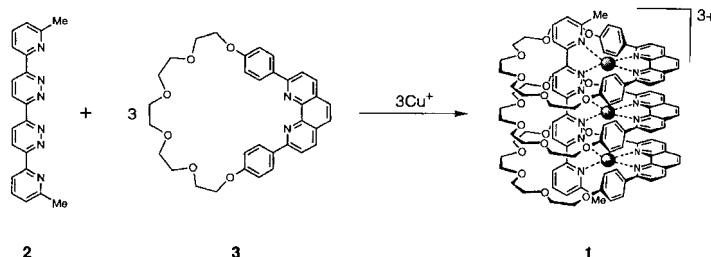
- [1] Für frühe Beispiele für die Bildung von Ketylen siehe: a) F. Bechman, T. Paul, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1891**, 266, 1; b) W. Schlenk, T. Weichel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 1182; c) W. Schlenk, A. Thal, *ibid.* **1913**, 46, 2840.
- [2] Für eine Übersicht über Metallketyl-vermittelte organische Synthesen siehe: a) A. Fürstner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2442; b) T. Wirth, *ibid.* **1996**, 35, 61 bzw. **1996**, 108, 65; c) J. W. Huffman in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 104; d) G. M. Robertson in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg. B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 563; e) J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513; f) B. E. Kahn, R. T. Riecke, *ibid.* **1988**, 88, 733; g) S. K. Pradhan, *Tetrahedron* **1986**, 42, 6351; h) J. W. Huffman, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 399; i) J. E. McMurry, *ibid.* **1983**, 16, 405; *ibid.* **1974**, 7, 281; j) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2. Aufl., W. A. Benjamin, Menlo Park, CA, **1972**, S. 145.
- [3] a) Z. Hou, T. Miyano, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4421; b) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, 53, 906; c) Z. Hou, A. Fujita, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2503; d) *ibid.* **1996**, 118, 7843; e) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, im Druck.
- [4] Natriumbenzophenonketyl wird z. B. bei der Dehydrierung und Deoxygenierung von etherhaltigen Lösungsmittelgemischen verwendet.
- [5] Für spektroskopische Untersuchungen von Benzophenonketylen siehe: a) P. H. Rieger, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 2811; b) P. B. Ayscough, R. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5412; c) N. Hirota, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2538; d) N. Hirota, *ibid.* **1967**, 89, 32; e) R. Dams, M. Malinowski, I. Westdorp, H. Y. Geise, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 248; f) K. J. Covert, P. T. Wolczanski, S. A. Hill, P. J. Krusic, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 66.
- [6] R. S. P. Coutts, P. C. Wailes, R. L. Martin, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 50, 145.
- [7] J. Takats, *J. Alloys Compounds*, im Druck.
- [8] Nur die Strukturen von Natrium- und Samarium-Ketylkomplexen sind beschrieben siehe Lit.[3].
- [9] Für spektroskopische Untersuchungen von Erdalkalimetall-Ketylen siehe: a) S. W. Mao, N. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 22, 26; b) S. W. Mao, K. Nakamura, N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5341; siehe auch Lit. [5c].
- [10] Kristallstrukturdaten von **1**: $C_{44}H_{74}N_9O_3P_3Ca$, $M_r = 942.14$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 10.953(2)$, $b = 11.812(2)$, $c = 22.360(5)$ Å, $\alpha = 93.09(2)$, $\beta = 93.36(2)$, $\gamma = 108.90(2)^\circ$, $V = 2724(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.15$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.432$ cm⁻¹, 10383 gemessene Reflexe, davon 9566 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.06$), empirische Absorptionskorrektur (max.: 0.997, min.: 0.896), $R = 0.0867$ ($R_w = 0.890$) für 3929 Daten mit $I > 2\sigma(I)$ und 559 verfeinert gegen $|F|$, max. Restelektronendichte: 0.66. Der Kristall wurde in einer dünnwandigen Glaskapillare unter N₂ versiegelt. Die Daten wurden mit einem Mac-Science-MXC3K-Diffraktometer gesammelt (20 °C, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073$ Å, ω -2 θ -Modus, $1.5 \leq \theta \leq 27.5^\circ$) und hinsichtlich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92 im CRYSTAN-GM-Programmpaket). Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, Blockmatrix-Verfeinerung, Kleinst-Fehlerquadrat-Methode ($\Sigma(|F_o| - |F_c|)^2$). Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100217“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1141.
- [12] Die Ähnlichkeit der Längen von M-O(Fluorenonketyl)- und M-OAr-Bindungen wurde schon früher festgestellt, siehe Lit.[3].
- [13] E. B. Fleischer, N. Sung, S. Hawkinson, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 4311.
- [14] Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus einem Alkohol durch ein Fluorenonketyl wurde bereits zuvor festgestellt, siehe Lit.[3d].

Synthese und Struktur eines durch Multikomponenten-Selbstorganisation erhaltenen dreikernigen [4]Pseudorotaxans

Paul N. W. Baxter, Hanadi Sleiman, Jean-Marie Lehn* und Kari Rissanen

Der Aufbau ineinander verschlungener molekularer Einheiten wie der Pseudorotaxane, Rotaxane und Catenane ist gegenwärtig wegen der faszinierenden Synthese- und Strukturaspekte von großem Interesse.^[1, 2] Kürzlich gemachte Entdeckungen könnten z. B. für die Materialwissenschaften und das Design supramolekularer Vorrichtungen^[3] wie neuer Polymer-Composite^[4] sowie für die Entwicklung einfacher mechanischer molekularer Prozesse^[5] von Bedeutung sein. Versuche zur Synthese von Rotaxanen beruhten anfänglich auf statistischen Methoden, spätere supramolekulare Ansätze allerdings auf intermolekularen Wechselwirkungen z. B. Anziehungskräften zwischen Arenen,^[2, 6] Wasserstoffbrückenbindungen^[7] und Metallionen-Koordination;^[2, 8] diese Ansätze waren die effizientesten Methoden zur Herstellung ineinander verschlungener Verbindungen. Rotaxane und Pseudorotaxane, die Metallionen einschließen, bilden eine besonders interessante Klasse supramolekularer Verbindungen, die bemerkenswerte physikochemische Eigenschaften (Redox-, optisches und magnetisches Verhalten) aufweisen sollten. Darüber hinaus kann das durch Metallionen gesteuerte Auffädeln genutzt werden zum Aufbau linearer Anordnungen von Metallionen mit exakt festgelegten Ionenabständen, wie es in anorganischen Stapelstrukturen vorkommt.^[9] Dieser Weg könnte einen Zugang zu durch Selbstorganisation entstandenen Pseudorotaxanen eröffnen, in denen lineare Ketten von Metallionen in Oxidationsstufen auftreten, die – wegen der Tendenz zur Dissoziation – in Gegenwart nichtmakrocyclischer Liganden nicht erhalten werden können.

Wir berichten hier über die in hoher Ausbeute gelungene Herstellung (Schema 1) und die Kristallstrukturanalyse des tri-



Schema 1. Bildung von **1** durch Selbstorganisation.

nuclearen [4]Pseudorotaxans **1**. In einer früheren Arbeit beschrieben wir Metallorotaxane, die lineare Oligobipyridine als Zentraleinheit enthielten,^[10] wobei benachbarte Metallionen an

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. P. N. W. Baxter
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
CNRS URA 422
Telefax: Int. + 3/8841-1020
E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr
Dr. H. Sleiman
Department of Chemistry, American University of Beirut, Beirut (Libanon)
Dr. K. Rissanen
Department of Chemistry, University of Jyväskylä, FIN-Jyväskylä (Finnland)