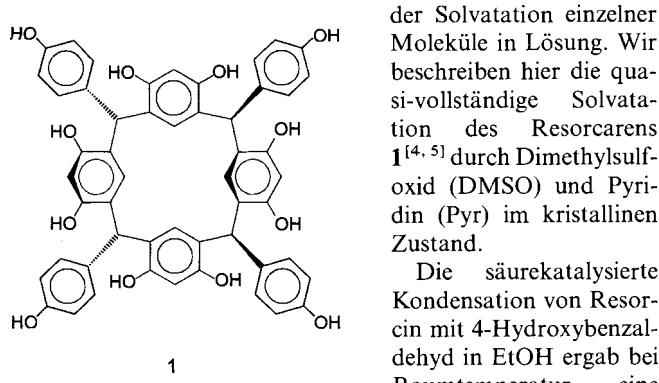


Quasi-vollständige Solvation organischer Moleküle im Kristall**

Alexander Shivanyuk, Erich F. Paulus, Volker Böhmer* und Walter Vogt

Die Solvation biologisch wichtiger Moleküle durch Wasser wurde eingehend mit Röntgenbeugung untersucht. Die so erhaltene Strukturinformation liefert wertvolle Einblicke in die Rolle, die der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelösten Molekülen bei solch wichtigen Vorgängen wie der Faltung von Proteinen oder der Bildung der Doppelhelix von DNA zukommt.^[1] Beispiele für Kristallstrukturen einfacherer Moleküle, darunter Cyclodextrine^[2] und Calixarene,^[3] mit vielen Wassermolekülen in der Elementarzelle sind ebenfalls bekannt. Im letzten Fall werden Doppelschichten aus Calixarensulfonsäuren, die durch hydrophobe Kräfte zusammengehalten werden, durch wasserreiche, die Kationen enthaltende Schichten getrennt. Diese Strukturen, die auch als „organische Tone“ bezeichnet wurden, liefern jedoch kaum Informationen bezüglich der Solvation einzelner Moleküle in Lösung. Wir beschreiben hier die quasi-vollständige Solvation des Resorcaren 1^[4, 5] durch Dimethylsulfoxid (DMSO) und Pyridin (Pyr) im kristallinen Zustand.



Das Resocaren 1 liegt tatsächlich in der C_{2h} -symmetrischen *chair*-Konformation vor (Abb. 1),^[11] in der zwei gegenüberliegende Arylringe des Makrocyclus fast coplanar sind (Abstand zwischen ihren Ebenen 0.35 Å), und die beiden anderen nahezu senkrecht auf dieser Ebene stehen (Diederwinkel: 85.9°), wobei ihre Hydroxygruppen in entgegengesetzte Rich-

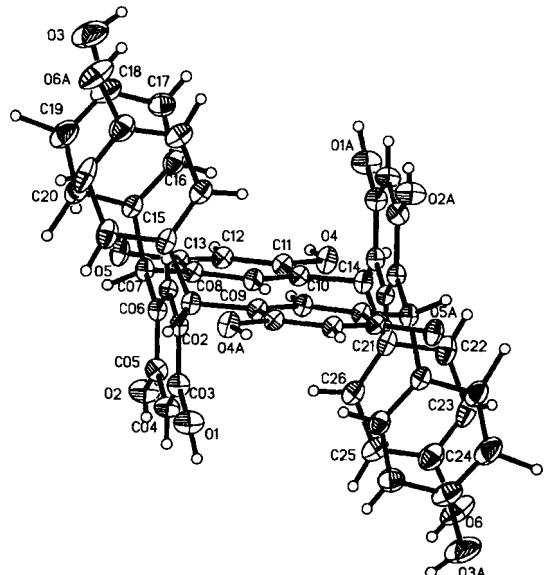


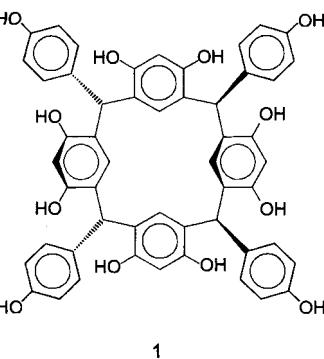
Abb. 1. Molekulare Konformation und Numerierungsschema von Resocaren 1 (Schwingungsellipsoide für 20% Wahrscheinlichkeit).

tung zeigen. (Da 1 ein kristallographisches Symmetriezentrum hat, müssen gegenüberliegende Arylringe parallel sein.) Die Phenolringe an den Brückenkohlenstoffatomen nehmen die axiale Position ein; zwei zeigen nach oben, zwei nach unten, mit Diederwinkeln von 83.0 und 88.8° mit den coplanaren Resocarinringen. Diese Paare *cis*-orientierter Phenolringe sind fast parallel (Diederwinkel: 8.4°), und ihre Hydroxygruppen (O3H und O6AH) bilden zusammen mit denen des senkrecht orientierten Resocarinrings (O1H und O2H) eine polare „Kappe“ des Moleküls.

Die Abstände benachbarter Sauerstoffatome der Resocarinringe (O1-O4A = 4.00 und O2-O5 = 4.02 Å) und der *cis*-orientierten Phenolringe (O6-O3A = 4.54 Å) sind zu groß für intramolekulare Wasserstoffbrücken. Deshalb werden zwölf intermolekulare Wasserstoffbrücken in alle Raumrichtungen zu zwölf DMSO-Molekülen gebildet. Weitere sechs DMSO-Moleküle füllen Lücken im Kristallgitter aus (Abb. 2). Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Hydroxygruppen und der über Wasserstoffbrücken gebundenen DMSO-Moleküle liegen zwischen 2.58–2.82 Å. Der kürzeste und auch der längste Abstand wurde für die *para*-Hydroxygruppen O3H und O6H gefunden.

Alle 18 DMSO-Moleküle (neun kristallographisch unabhängige) besetzten definierte Plätze, jedoch liegen ihre Schwefelatome ungeordnet auf zwei Positionen oberhalb und unterhalb des durch den Sauerstoff und die beiden Kohlenstoffatome gebildeten Dreiecks. Deren Besetzungswahrscheinlichkeiten konnten für jedes Schwefelatom genau bestimmt werden. Sie variieren zwischen 0.51 und 0.93. Vier davon, zwischen 0.51 und 0.57 (S1, S3, S6, S7), lassen keine Bevorzugung einer bestimmten Seite erkennen. Werte zwischen 0.73 und 0.93 für S9, S8, S2, S4 und S5 zeigen dagegen die zunehmende Bevorzugung einer Position.

Die Packung von 1·18 DMSO folgt aus Abbildung 2. In Richtung der kristallographischen Achsen *a* und *c* sind die Moleküle 1 völlig durch DMSO-Schichten getrennt, die jeden direkten intermolekularen Kontakt ausschließen (Abb. 2 oben). Einzig die zwei Kohlenstoffatome C19 und C19A ragen aus dieser Lösungsmittelhülle und bilden „an einer Molekülecke“ van-der-Waals-Kontakte zwischen den Molekülen 1 entlang der *b*-Achse (Abb. 2 unten). Der kürzeste intermolekulare Abstand



1

Produktmischung,^[6] aus der das *rctt*-Isomer 1^[7] durch wiederholtes Umkristallisieren leicht isoliert werden konnte. Die Steifheit seines makrocyclischen Gerüstes schließt, im Gegensatz zum *rcrc*-Isomer,^[8] die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken aus. Wir erwarteten daher, daß 1 im Kristall supramolekulare Strukturen bilden würde, die durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen verschiedenen Resorcarenmolekülen zusammengehalten werden.^[9]

Langsame Kristallisation von 1 aus DMSO bei Raumtemperatur (20–23 °C) ergab farblose Kristalle der Zusammensetzung 1·18 DMSO, die, obwohl ohne Lösungsmittel extrem instabil, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.^[10] In Gegenwart der Mutterlauge erwiesen sich diese Kristalle (mit einem DMSO-Gehalt von 62.2%) jedoch auch bei höherer Temperatur als stabil und konnten erst bei 80–100 °C wieder vollständig gelöst werden.

Das Resocaren 1 liegt tatsächlich in der C_{2h} -symmetrischen *chair*-Konformation vor (Abb. 1),^[11] in der zwei gegenüberliegenden Arylringe des Makrocyclus fast coplanar sind (Abstand zwischen ihren Ebenen 0.35 Å), und die beiden anderen nahezu senkrecht auf dieser Ebene stehen (Diederwinkel: 85.9°), wobei ihre Hydroxygruppen in entgegengesetzte Rich-

[*] Dr. V. Böhmer, Dr. A. Shivanyuk, Prof. Dr. W. Vogt

Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 34, SB1, D-55099 Mainz
Telefax: Int. + 6131/395419
E-mail: vboehmer@mzdmza.zdv.uni-mainz.deDr. E. F. Paulus
Hoechst AG, Frankfurt/Main

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Europäischen Union unterstützt.

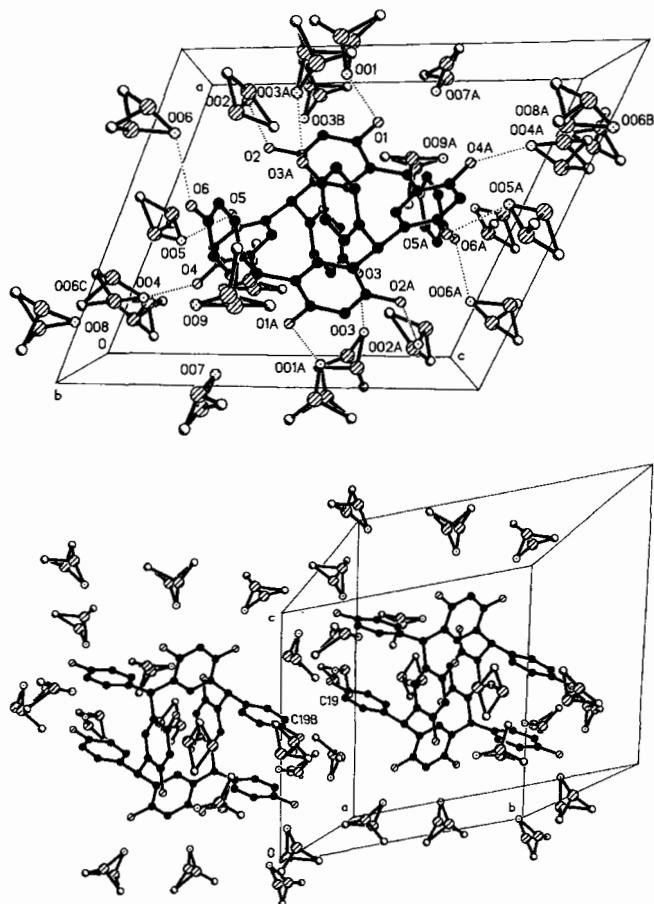


Abb. 2. Packung und quasi-vollständige Solvation von **1**·18 DMSO (zur Verdeutlichung sind die Wasserstoffatome weggelassen und die Kohlenstoffatome von **1** geschwärzt). Oben: Einbettung eines Moleküls **1** durch DMSO, geschen in Richtung der kristallographischen *b*-Achse. Für jedes DMSO-Molekül sind die zwei Positionen des Schwefelatoms gezeigt. Wasserstoffbrückenabstände [Å]: O1-O01 2.688(4), O2-O02 2.777(4), O3-O03 2.584(4), O4-O04 2.652(4), O5-O05 2.662(4), O6-O06 = 2.805(4). Unten: Kontakt zwischen zwei „Ecken“ der Moleküle **1**; kürzester intermolekularer Abstand: C19-C19B = 3.705(5) Å.

(C19-C19B = 3.70 Å) schließt aber auch in diesem Fall jede starke Wechselwirkung aus.

Die Moleküle von **1** sind also im Kristall fast gänzlich von Lösungsmittel umgeben und können als „völlig solvatisiert“ bezeichnet werden, da die Wasserstoffbrücken den überwiegenden Teil zur Solvationsenthalpie beitragen. Das Volumen der Elementarzelle ($V = 2949 \text{ \AA}^3$) entspricht einer Konzentration dieser „Quasi-Lösung“ von $0.563 \text{ mol dm}^{-3}$. Etwas vereinfacht kann man sagen, die Kristalle **1**·18 DMSO werden von Molekülen **1** einschließlich ihrer ersten, am stärksten geordneten Solvathülle aufgebaut. Die beschriebene Strukturinformation kann z.B. mit Moleküldynamiksimulatoren der Moleküle **1** in Lösung verglichen werden.

Durch Umkristallisieren von **1** aus Pyridin konnten transparente, rosa Kristalle (Zusammensetzung **1**·14 Pyr) erhalten werden, die die für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3) perfekte Größe und Form hatten, obwohl sie erneut ohne Lösungsmittel sehr instabil waren. Wie im vorherigen Fall waren die Kristalle jedoch in Gegenwart der Mutterlauge sehr stabil und konnten nur durch Aufkochen wieder gelöst werden.

Die Konformation von **1** in **1**·14 Pyr ist fast die gleiche wie in **1**·18 DMSO (mittlere quadratische Abweichung für das makrocyclische Gerüst = 0.083 \AA). Von den 14 (sieben kristallographisch unabhängigen) teilweise ungeordneten Pyridinmole-

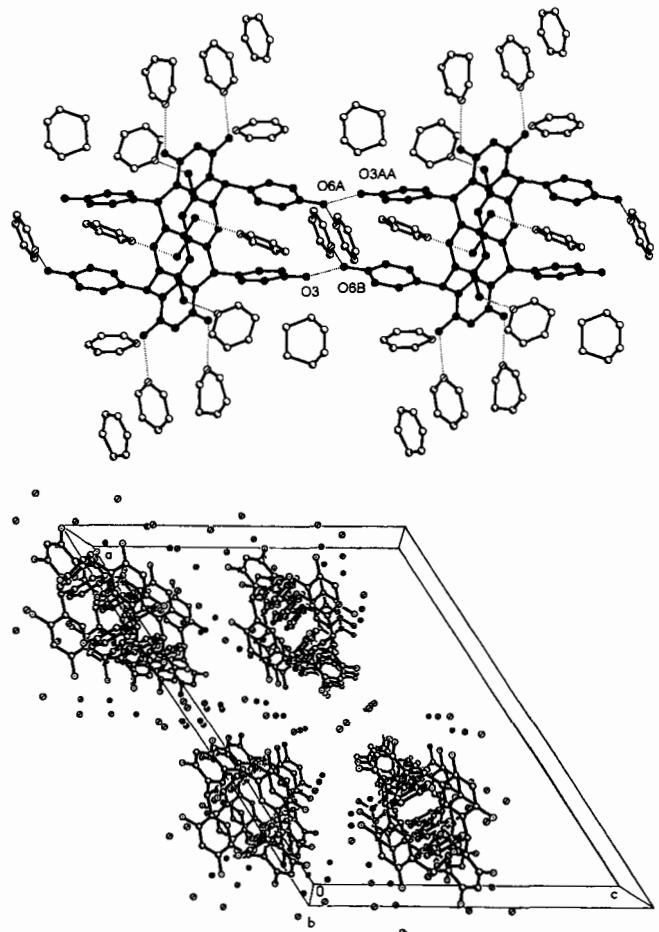


Abb. 3. Kristallpackung von **1**·14 Pyr. Oben: Zwei Moleküle von **1** (zur Verdeutlichung geschwärzt) aus der über Wasserstoffbrücken gebundenen Kette, die vollständig von Pyridin umgeben ist. Die intermolekularen Wasserstoffbrücken $\text{OH} \cdots \text{OH} \cdots \text{NC}_5\text{H}_5$ sind gekennzeichnet ($\text{O3-O6B} = 2.78(1) \text{ \AA}$, $\text{O6-N6} = 2.68(1) \text{ \AA}$). Unten: Wasserstoffbrücken-gebundene Ketten von **1** in Richtung ihrer Achse (zur Verdeutlichung sind von den Pyridin-Molekülen nur die Stickstoffatome gezeigt).

külen sind zehn durch Wasserstoffbrücken an die Hydroxygruppen gebunden (N-O -Abstände 2.68 – 2.78 \AA). Auch die restlichen vier, die Lücken im Kristallgitter füllen, nehmen definierte Positionen ein, obwohl das Stickstoffatom in zwei Fällen nicht lokalisiert werden kann.

Im Gegensatz zu **1**·18 DMSO sind die Moleküle von **1** über zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken verbunden, die an jeder Seite zwischen den Phenol-Hydroxygruppen O3H und O6H gebildet werden. An diesem intermolekularen Kontakt ist ein Pyridinmolekül als Acceptor ($\text{O6-H} \cdots \text{Pyr}$) beteiligt, wodurch O6H ein starker Acceptor für die intramolekulare Wasserstoffbrücke O3-H ··· O6B-H wird. Auf diese Weise werden durch Wasserstoffbrücken verbundene Moleküle **1** zu unendlichen Ketten angeordnet, die gänzlich von Pyridinschichten eingehüllt (solvatisiert) und damit völlig voneinander getrennt sind.

Hoch solvatisierte Strukturen wurden auch für Resorcarene beobachtet, die mit 3- oder 2-Hydroxybenzaldehyd hergestellt wurden. Dies zeigt, daß es sich um ein allgemeineres Phänomen handelt. Eingehendere kristallographische Untersuchungen und Moleküldynamiksimulatoren dieser ungewöhnlichen supramolekularen Systeme sind in Arbeit.

Eingegangen am 4. Oktober 1996 [Z 9611]

Stichworte: Calixarene · Solvation · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

- [1] a) T. F. Burling, W. I. Weis, K. M. Flaherty, A. T. Brünger, *Science* **1996**, *271*, 72–77; b) M. Egli, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2020–2036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1894–1909; c) F. Guarneri, M. Mezei, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8493–8494.
- [2] a) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1925–1927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1863–1865; b) I. Nicolis, A. W. Coleman, P. Charpin, C. de Rango, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 122; c) zur Kristallstruktur von β -Cyclodextrin solvatisiert durch acht Pyridin- und drei Wasserstoffmoleküle vgl. C. de Rango, P. Charpin, J. Navaza, N. Keller, I. Nicolis, F. Villain, A. W. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5475–5476.
- [3] a) A. W. Coleman, S. G. Bott, S. D. Morley, M. C. Means, K. D. Robinson, H. Zhang, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1412–1413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1361–1363; b) J. L. Atwood, A. W. Coleman, H. Zhang, S. J. Bott, *J. Inclusion Phenom.* **1989**, *7*, 203–207; c) C. P. Jonson, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2602–2607; d) J. W. Steed, C. P. Jonson, C. L. Barnes, R. K. Juneja, J. L. Atwood, S. Reilly, R. L. Hollis, H. P. Smith, D. L. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11426–11433.
- [4] Resorcarenen lassen sich leicht in Multigramm-Mengen durch säurekatalysierte Kondensation von Resorcin mit den unterschiedlichsten Aldehyden herstellen. Von vier möglichen Stereoisomeren sind nur zwei leicht erhältlich, das *rccc*-Isomer, das in einer C_{4v} -symmetrischen crown-Konformation vorliegt und das *rcrc*-Isomer, das eine C_{2h} -symmetrische chair-Konformation annimmt. Die *rcrc*-Isomere mit einem molekularen Hohlraum wurden vielfach benutzt [5], um mit kooperativen Wasserstoffbrücken und CH- π -Wechselwirkungen Polyole wie Zucker und Steroide zu komplexieren oder um anspruchsvollere Wirtsmoleküle wie Cavitanden, Carceranden oder Hemicarceranden zu konstruieren. Die *rctt*-Isomere wurden jedoch bisher kaum beachtet.
- [5] a) D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests* in Monographs in Supramolecular Chemistry (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**; b) P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinoudt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2663–2704; c) V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785–818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713–745.
- [6] Diese Mischung wurde ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert, die individuellen Verbindungen wurden jedoch nicht isoliert: F. Weinelt, H.-J. Schneider, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5527–5535.
- [7] Schmp. > 300 °C; ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C, TMS): δ = 8.65 (s, 4 H, OH), 8.39 (s, 4 H, OH), 8.34 (s, 4 H, OH), 6.55–6.18 (m, 20 H, CH), 6.08 (s, 2 H, CH), 5.90 (s, 2 H, CH), 5.41 (s, 4 H, CH); FD-MS m/z (%) 856.3 (100) [M^+].
- [8] a) L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalcanale, J. Weiser, J. A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1305–1312; b) T. Lippmann, H. Wilde, M. Pink, A. Schafer, M. Hesse, G. Mann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1258–1260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1195–1197; c) G. Mann, L. Hennig, F. Weinelt, K. Müller, R. Meusinger, G. Zahn, T. Lippmann, *Supramol. Chem.* **1994**, *3*, 101–113.
- [9] Anthracenderivate mit zwei divergenten Resorcinenresten wurden kürzlich verwendet, um Wasserstoffbrücken-gebundene Netzwerke im festen Zustand zu konstruieren: Y. Aoyama, K. Endo, T. Anzai, Y. Yamaguchi, T. Sawaki, K. Kobayashi, N. Kanehisa, H. Hashimoto, Y. Kai, H. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5562–5571.
- [10] Kristallographische Daten von **1**–**18** DMSO und **1**–**14** Pyr: Die ohne Lösungsmittel instabilen Kristalle wurden mit etwas Mutterlauge in Lindemann-Glaskapillaren abgeschmolzen. Messungen bei 21 °C auf einem Siemens-Dreikreisdiffraktometer mit CCD, Siemens-Röntgengenerator mit rotierender Anode (50 kV, 120 mA), $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator). LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur. Direkte Methoden (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 467), Verfeinerung gegen F^2 (G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures. Universität Göttingen, Germany, **1993**). – **1**–**18** DMSO: Kristallgröße $0.5 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 14.168(1)$, $b = 15.596(1)$, $c = 15.970(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 78.97(1)$, $\beta = 64.69(1)$, $\gamma = 67.68(1)^\circ$, $V = 2949.0(3) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.274(1) \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 51.1^\circ$, $\mu = 4.001 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 1$, 798 Parameter, $R = 0.0748$ (für 6236 Reflexe $I > 2\sigma(I)$), $wR(F^2) = 0.2475$ (für alle 8830 unabhängigen Reflexe), $S = 1.077$, $\sigma_{\text{C-C}} = 0.003 \text{ \AA}$. – **1**–**14** Pyr: Kristallgröße $0.5 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 32.534(1)$, $b = 16.504(1)$, $c = 24.510(1) \text{ \AA}$, $\beta = 124.07(1)^\circ$, $V = 10901.8(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, 686 Parameter, $\rho_{\text{ber.}} = 1.197(1) \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 44.0^\circ$, $\mu = 0.80 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.0533$ (für 4870 Reflexe $I > 2\sigma(I)$), $wR(F^2) = 0.1675$ (für alle 6649 unabhängigen Reflexe), $S = 1.03$, $\sigma_{\text{C-C}} = 0.003 \text{ \AA}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100224“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director CCDC, 2 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/36033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [11] Lediglich die Kristallstruktur eines vollständig acetylierten *rctt*-Resorcarenen wurde beschrieben: K. J. Palmer, P. Y. Wong, L. Jurd, K. Stevens, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 847.

PS-Liganden als Bausteine chiraler Dimetallatetrahedrane mit gemeinsamer Ecke**

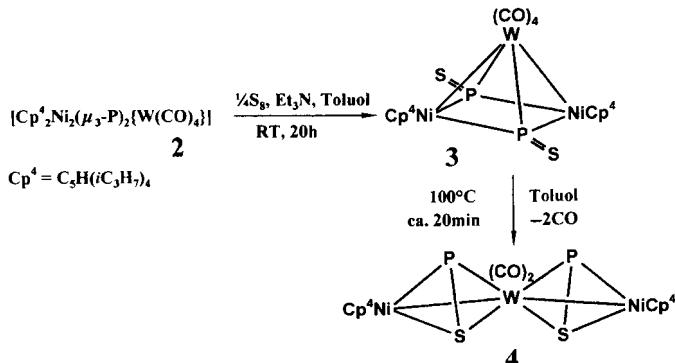
Otto J. Scherer,* Clemens Vondung und Gotthelf Wolmershäuser

Professor Hans Bürger zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Herstellung des ersten Komplexes mit PO-Liganden^[1] folgten rasch weitere.^[2] Verbindungen mit einem PS-Liganden wurden vereinzelt früher^[3a, b] sowie kürzlich beschrieben;^[3c, d] kristallstrukturanalytisch charakterisiert ist bislang nur **1**.^[3d]



Aus **2**^[11] (Schema 1) erhält man durch Oxidation mit S_8 bei Raumtemperatur in guter Ausbeute den Dreikernkomplex **3** mit

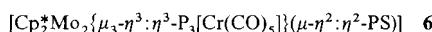
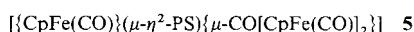


Schema 1.

zwei $\mu_3\text{-P}=\text{S}$ -Liganden. Erwärmt man **3** ca. 20 min auf 100 °C, dann entsteht (^3P -NMR-, IR-Kontrolle) unter CO-Eliminierung der ungewöhnliche Cluster **4**, dessen zwei Tetraeder jeweils vier Grundgerüstatome (zwei Übergangs-, zwei Hauptgruppen-Elemente) aufweisen, die über eine gemeinsame Wolfram-Ecke miteinander verknüpft sind. Der Komplex **3**^[4] bildet rotbraune, **4**^[4] rote Kristalle, die in Hexan mäßig bis gut und in Toluol gut bis sehr gut löslich sind.

Wichtigstes Strukturelement beim tetragonal-pyramidalen Komplex **3** sind dessen $\mu_3\text{-PS}$ -Liganden mit einem P-S-Abstand von 1.952(2) Å (Abb. 1), der nahezu mit dem der Dreiecksdodekaeder-Verbindung $[\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{S}_2)_2]$ ^[6] übereinstimmt und bei 1.2008 Å beträgt.^[3d] Für das PS-Radikal, das durch Entladung eines PSCl_3 /Helium-Gemisches^[7a] hergestellt wurde, stellte man durch Laserspektroskopie einen Wert von 1.8977 Å fest; der theoretisch^[7b] berechnete ist geringfügig größer.

Für das bei der Photolyse von **1** gebildete **5** wird eine „einfache“ PS-side-on-Koordination vorgeschlagen.^[3d] Das



[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. C. Vondung, Dr. G. Wolmershäuser^[+]
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße
D-67663 Kaiserslautern
Telefax: Int. +631/205-2187
[+] Kristallstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ unterstützt.