

- [5] a) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260; b) D. Philip, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196.
- [6] a) D. M. Rudkevich, W. Verboom, Z. Brzozka, M. J. Palys, W. P. R. V. Stauthamer, G. J. van Hummel, S. M. Franken, S. Harkema, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4341–4351; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840; c) R. W. Saalfrank, S. Trummer, H. Krautscheid, V. Schünemann, A. X. Trautwein, S. Hien, C. Stadler, J. Daub, *ibid.* **1996**, *108*, 2350–2352 bzw. **1996**, *35*, 2206–2208; d) S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *ibid.* **1996**, *108*, 2983–2984 bzw. **1996**, *35*, 2808–2809.
- [7] a) 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; b) P. T. Glink, C. Schiavo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1483–1490; c) 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.
- [8] Pseudorotaxane sind Einschlüssekomplexe, in denen ein oder mehrere fadenförmige Moleküle (oder Ionen) in ein oder mehrere makrocyclische Moleküle (oder Ionen) eingefädelt sind, und zwar ohne kovalente oder mechanische Bindungen zwischen den Komponenten. Folglich können Pseudorotaxane in ihre Bestandteile dissoziieren. Das Präfix *[n]* bedeutet, daß das *[n]*Pseudorotaxan aus *n* Komponenten besteht. Beispielsweise ist der 1:2-Komplex **[BPP34C10 · (1-H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>**, wie in Abbildung 1 gezeigt, ein doppelsträngiges [3]Pseudorotaxan.
- [9] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Córdova, L. A. Gómez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philip, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1271–1293.
- [10] P. R. Ashton, A. N. Collins, M. C. T. Fyfe, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 760–763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 735–739.
- [11] Für andere Beispiele anionenkontrollierter Selbstorganisation siehe: J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2954–2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2782–2785, zit. Lit.
- [12] Die  $\Delta\delta$ -Werte der Resonanzen der Polyether- $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -OCH<sub>2</sub>- und -Hydrochinonprotonen **[TPP51C15** (ca.  $5 \times 10^{-3}$  M) und **[1-H]PF<sub>6</sub>** (ca.  $1.5 \times 10^{-2}$  M) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C]: 0.00, -0.17, -0.29, -0.36 bzw. +0.13.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **[TPP51C15 · (1-H)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>** · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *M*<sub>1</sub> = 2004.5, orthorhombisch, *a* = 19.592(1), *b* = 25.240(1), *c* = 20.117(3) Å, *V* = 9948(2) Å<sup>3</sup>, Raumgruppe *Pca*<sub>2</sub><sub>1</sub>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.338 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha})$  = 23.5 cm<sup>-1</sup>,  $\lambda$  = 1.54178 Å, *F*(000) = 4176, *T* = 293 K, 6518 unabhängige Reflexe ( $\theta \leq 60^\circ$ ), davon 3846 beobachtet ( $I_0 > 2\sigma(I_0)$ ). *R*-Werte: *R*<sub>1</sub> = 0.103,  $wR_2$  = 0.269 für 670 Parameter – Kristallstrukturanalyse von **[TPP68C20 · (1-H)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> · 0.5(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>** · 1.75 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *M*<sub>2</sub> = 2766.4, monoklin, *a* = 19.179(3), *b* = 70.669(7), *c* = 19.993(2) Å,  $\beta$  = 90.55(1)°, *V* = 27096 Å<sup>3</sup>, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/m*, *Z* = 8 (zwei unabhängige Übermoleküle),  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.356 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha})$  = 20.8 cm<sup>-1</sup>,  $\lambda$  = 1.54178 Å, *F*(000) = 11532, *T* = 293 K, 34335 unabhängige Reflexe ( $\theta \leq 55^\circ$ ), davon 20274 beobachtet ( $I_0 > 2\sigma(I_0)$ ). *R*-Werte: *R*<sub>1</sub> = 0.100,  $wR_2$  = 0.269 für 3282 Parameter. Die Daten beider Strukturen wurden auf einem Siemens-P4/RA-Diffraktometer mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung (graphit monochromatisiert) unter Verwendung von  $\omega$ -Scans gesammelt. Die Daten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert, aber nicht nach ihrer Absorption. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert. Die N-Wasserstoffatome wurden ausgehend von  $\Delta F$ -Karten lokalisiert, die C-Wasserstoffatome in berechnete Positionen gesetzt; eine freie Auslenkung relativ zum Bezugsatom wurde erlaubt. Die Polarität der **[TPP51C15 · (1-H)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>**-Überstruktur wurde unter Einbeziehung des Flack-Parameters bestimmt, der zu 0.2(2) verfeinert wurde. Alle Berechnungen wurden mit dem SHELXTL-5.03-Programmpaket durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Verbindungen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100264“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien dieser Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [14] Der Ausdruck „Konformation“ im engeren Sinn bezieht sich nur auf diskrete Moleküle. Wir haben aus diesem Grund den Ausdruck „Konformation“ verwendet, um die dreidimensionale räumliche Anordnung der Atome in supramolekularen Systemen zu beschreiben.
- [15] Eine Koordination durch makrocyclische Polyether in erster und zweiter Sphäre wurde bereits früher in unseren Laboratorien untersucht: H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem. 1985*, *97*, 124–125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 135–136.
- [16]  $\Delta\delta$ -Werte der Polyether- $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -OCH<sub>2</sub>- und Hydrochinonprotonen [Lösung von **TPP68C20** (ca.  $5 \times 10^{-3}$  M) und **[1-H]PF<sub>6</sub>** (ca.  $2.0 \times 10^{-2}$  M) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C]: -0.03, -0.15, -0.23, -0.38 bzw. +0.16.
- [17] Zur Einlagerung neutraler Spezies von selbstorganisierten Wirten siehe: J. Rebek, Jr., *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 255–264, zit. Lit.

## Selbstorganisation eines verzweigten Heptacatenans in fünf Stufen\*\*

David B. Amabilino, Peter R. Ashton, Sue E. Boyd, Ju Young Lee, Stephan Menzer, J. Fraser Stoddart\* und David J. Williams\*

Die gezielte Synthese von makromolekularen Kettenverbindungen wie Oligo- und Polycatenanen, deren Glieder nicht durch kovalente Bindungen, sondern mechanisch verknüpft sind, ist zur Zeit eine der herausforderndsten Aufgaben der präparativen Polymerchemie. Durch Selbstorganisation<sup>[1]</sup> kann dieses Ziel auf mehreren Wegen erreicht werden, beispielsweise durch die thermodynamisch kontrollierte Erkennung zwischen geeigneten acyclischen und cyclischen Zwischenprodukten, gefolgt von kinetisch kontrollierten Ringschlüssen,<sup>[2]</sup> bei denen sowohl kovalente als auch mechanische Bindungen geknüpft werden. Die Leichtigkeit, mit der Catenane höherer Ordnung aufgebaut werden,<sup>[3]</sup> hängt eindeutig davon ab, wie effizient Ringe um bereits vorhandene geschlossen werden können.

Wir haben bereits über die Selbstorganisation des Tricatenans **3 · 4PF<sub>6</sub>** (Schema 1) berichtet.<sup>[3]</sup> Dieses enthält zwei Tris-1,5-naphtho[5]krone-5-Ringe, die durch das große tetrakationische Cyclophan Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen) miteinander verknüpft sind. Das **[3]Catenan 3 · 4PF<sub>6</sub>** kann als Templat für die schrittweise verlaufende Verkettung kleinerer tetrakationischer Cyclophane wie Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) eingesetzt werden.<sup>[4]</sup> Diese Methode zum Aufbau von Oligo- und Polycatenanen hat bereits zum Pentacatenan **5 · 12PF<sub>6</sub>** geführt,<sup>[4, 5]</sup> das als Olympiadane<sup>[6]</sup> bezeichnet wurde. Hier berichten wir darüber, daß aufeinanderfolgende Schritte der Selbstorganisation bei extrem hohem Druck effizienter durchgeführt werden können. Dies führte zur Isolierung des verzweigten Heptacatenans **7 · 20PF<sub>6</sub>**, dessen Struktur röntgenographisch aufgeklärt wurde.

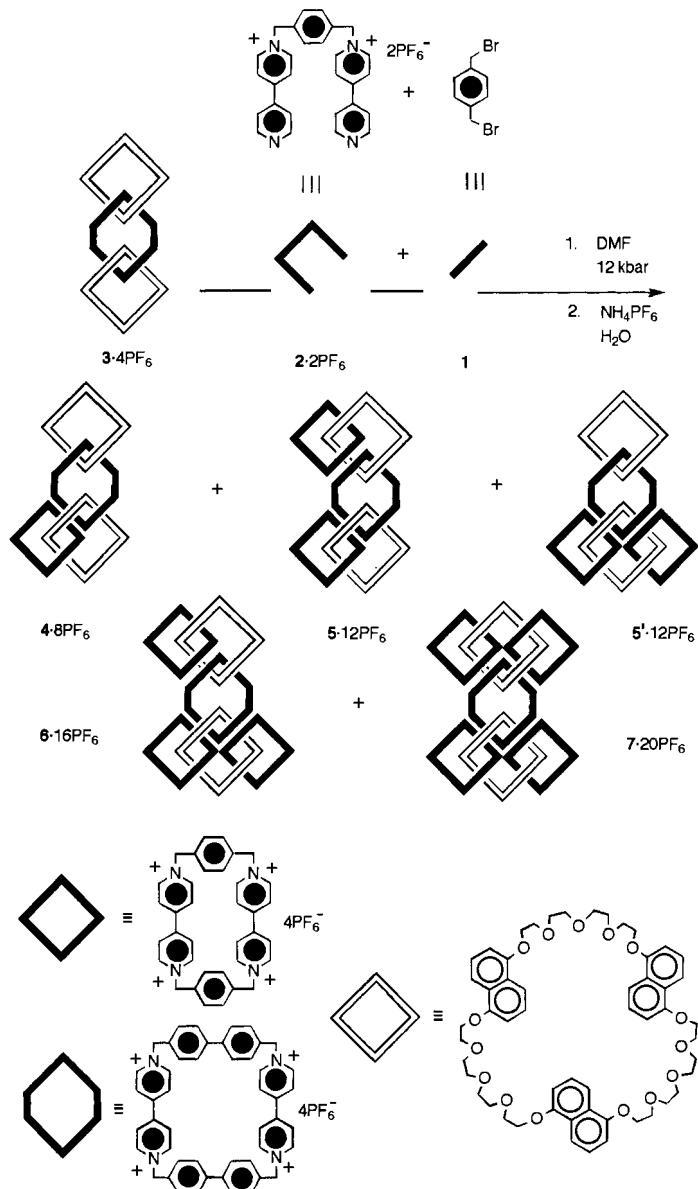
Wenn **3 · 4PF<sub>6</sub>** mit **2 · 2PF<sub>6</sub>** und **1** in *N,N*-Dimethylformamid bei 12 kbar sechs Tage umgesetzt wird, so erhält man das **[7]Catenan 7 · 20PF<sub>6</sub>** nach Chromatographie in 26% Ausbeute neben **5 · 12PF<sub>6</sub>** (30%) und **6 · 16PF<sub>6</sub>** (28%). Das **[4]Catenan 4 · 8PF<sub>6</sub>** wurde nicht erhalten und **5' · 12PF<sub>6</sub>** nur in Spuren detektiert.<sup>[7]</sup> Das **[7]Catenan** wurde durch Massenspektrometrie (LSI-MS) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **7 · 20PF<sub>6</sub>** wurden durch Einleiten von gasförmigem Diisopropylether in eine Acetonitrillösung des **[7]Catenans** gezüchtet.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[8]</sup> bestätigt alle Eigenschaften, die von einer ineinander greifenden Spezies wie **7** erwartet werden.

[\*] Prof. J. F. Stoddart,<sup>[1,4]</sup> Dr. D. B. Amabilino, P. R. Ashton, Dr. S. E. Boyd, Dr. J. Y. Lee  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 44/121/414-3531  
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, London SW7 2AY (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 44/171/594-5804

[+] Adresse ab 1. Oktober 1997:  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California at Los Angeles  
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom British Council, vom Engineering and Physical Sciences Research Council und vom Biotechnology and Biological Sciences Research Council gefördert. Wir danken Dr. E. R. Hovestreydt und der Firma Siemens, Karlsruhe, für die Bereitstellung ihres CCD-Detektorsystems und ihre Hilfe.



Schema 1. Mehrstufige, templatgesteuerte Synthese des [4]Catenans  $4 \cdot 8\text{PF}_6^-$ , der beiden [5]Catenane  $5 \cdot 12\text{PF}_6^-$  (Olympiadan) und  $5' \cdot 12\text{PF}_6^-$ , des [6]Catenans  $6 \cdot 16\text{PF}_6^-$  sowie des [7]Catenans  $7 \cdot 20\text{PF}_6^-$ .

den, insofern, als alle Verknüpfungsstellen sich gegenseitig erkennen (Abb. 1): Alle sechs  $\pi$ -elektronenreichen 1,5-Dioxynaphthalineinheiten der beiden makrocyclischen Polyether sind an  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen mit den  $\pi$ -elektronenarmen Bipyridineinheiten der fünf tetrakationischen Cyclophane beteiligt. Von diesen verknüpft eines im Zentrum des Catenans die beiden makrocyclischen Polyether, die anderen vier befinden sich an der Peripherie des Moleküls und sind dort gleichmäßig auf die beiden makrocyclischen Polyether verteilt (Abb. 2). Obwohl das verzweigte [7]Catenan eine  $C_i$ -symmetrische Konformation einnehmen könnte, wird diese Symmetrie in den tiefvioletten Kristallen nicht erreicht. Die Molekülstruktur weicht aber trotz des Fehlens kristallographischer Symmetrie nur geringfügig von der möglichen zentrosymmetrischen Anordnung der Ringkomponenten ab. Die Pseudosymmetrie des Catenans wird besonders daran deutlich, daß die Zentren der 1,5-Dioxynaphthalinringe zwei nahezu gleichseitige Dreiecke mit Seitenlängen von etwa 12 Å bilden. Die Winkel zwischen den O-O-Vektoren

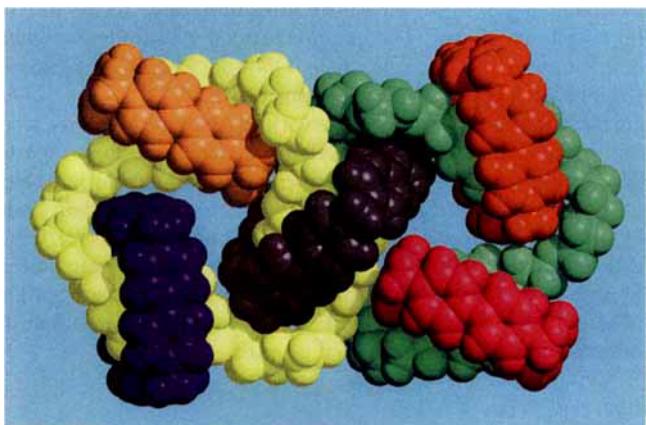


Abb. 1. Oben: Kalottenmodell des verzweigten [7]Catenans  $7^{20+}$ . Tris-1,5-naphtho[57]krone-15-Ringe (grün und gelb), Cyclophane (schwarz), Cyclophane (paraquat-4,4'-biphenyl)tetraaktionen (andere Farben). Unten: Röhrenmodell von  $7^{20+}$ . Röhrenabschnitte innerhalb der Kroneether verbinden die Kohlenstoffatome der 1,5-Dioxynaphthalinringe und die Sauerstoffatome der Polyetherketten, Röhrenabschnitte innerhalb der tetrakationischen Cyclophane verbinden die Methylenkohlenstoffatome an den Eckpunkten. Die Röhrendurchmesser betragen ca. 2.5 Å. Diese Grafik wurde mit dem Programm Paket Persistence of Vision (POV), Version 3.0, auf einer SGI-Workstation erstellt.

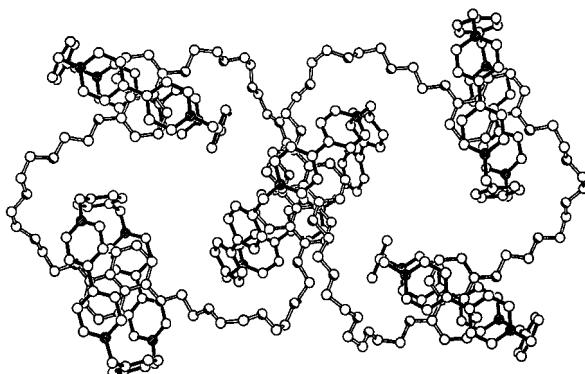


Abb. 2. Kugel-Stab-Modell des verzweigten [7]Catenans  $7^{20+}$ .

der sechs 1,5-Dioxynaphthalinringe und den gemittelten N-N-Achsen der Bipyridineinheiten des jeweiligen Cyclophans liegen im engen Bereich von 51–54°. Des weiteren betragen die Abstände zwischen den Ebenen der Donoren und Aczeptoren in den  $\pi$ - $\pi$ -Stapeln zwischen 3.37 und 3.47 Å. Die vom zentralen tetrakationischen Cyclophan sandwich-artig umschlossenen 1,5-Dioxynaphthalinringe sind 3.50 Å voneinander entfernt. Die einzigen anderen Aren-Aren-Wechselwirkungen<sup>[9]</sup> treten zwischen diesem Ringpaar und den benachbarten, dazu senkrecht angeordneten *p*-Xylol-Spacern der tetrakationischen Cy-

clophane in den Positionen oben links und unten rechts in Abbildung 1 und 2 auf. Die entsprechenden Abstände zwischen den Ringmittelpunkten betragen 4.94 und 5.02 Å. Das kapsel-förmige Molekül hat Ausmaße von etwa  $1.5 \times 2.0 \times 4.0$  nm. Die einzige intermolekulare Wechselwirkung ist eine versetzte  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung der peripheren *p*-Xylreste der Cyclophanringe in den Positionen oben links und unten rechts benachbarter Moleküle, die durch Gittertranslation ineinander überführbar sind.

Die Struktur des verzweigten [7]Catenans 7 demonstriert ein-drucksvoll die Effektivität und Effizienz der templatgesteuerten Synthese,<sup>[10]</sup> durch die Verbindungen aus ineinander greifenden Molekülen<sup>[5, 11]</sup> als Produkte kinetisch kontrollierter<sup>[2]</sup> Selbstorganisation<sup>[11]</sup> erhalten werden können.

## Experimentelles

7 · 20PF<sub>6</sub>: 1,4-Bis(brommethyl)benzol **1** (43 mg, 0.165 mmol), **2** · 2PF<sub>6</sub> (106 mg, 0.150 mmol) und **3** · 4PF<sub>6</sub> (60 mg, 0.019 mmol) wurden in DMF (12 mL) bei 12 kbar in einem Druckreaktor 2 d bei 20 °C umgesetzt. Zusätzliches **1** (43 mg, 0.165 mmol) und **2** · 2PF<sub>6</sub> (106 mg, 0.150 mmol) wurden der Lösung hinzugefügt und der Reaktor erneut unter Druck gesetzt (12 kbar, 4 d). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie aufgearbeitet (SiO<sub>2</sub>, Gradientenelution MeOH/2 M NH<sub>4</sub>Cl(aq)/MeNO<sub>2</sub>/DMF von 4/2/2 bis 4/6/2/5). Nach Gegenionenaustausch (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O) wurde außer **5** · 12PF<sub>6</sub> (30 mg, 30%), **5'** · 12PF<sub>6</sub> (Spuren) und **6** · 16PF<sub>6</sub> (34 mg, 28%) das [7]Catenan **7** · 20PF<sub>6</sub> (37 mg, 26%) als violetter Festkörper erhalten. Schmp. > 300 °C; LSI-MS: *m/z*: 7275, 7130, 6985, 6840, 6694, 6549 ([M - 2PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>); [M - 3PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [M - 4PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [M - 5PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [M - 6PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [M - 7PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz, 12 °C):  $\delta$  = 2.28 (d, *J* = 7.5 Hz, 8H), 3.40–4.06 (m, 68H), 4.10–4.19 (m, 16H), 4.20–4.29 (m, 16H), 5.33–5.41 (m, 8H), 5.43 (s, 8H), 5.52–5.66 (m, 32H), 5.88 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H), 6.17 (d, *J* = 7.5 Hz, 8H), 6.89 (d, *J* = 6.5 Hz, 8H), 7.08 (d, *J* = 6.5 Hz, 16H), 7.26 (d, *J* = 6.5 Hz, 16H), 7.74 (d, *J* = 6.0 Hz, 8H), 7.85 (s, 16H), 7.98 (s, 16H), 8.03 (d, *J*<sub>AB</sub> = 8.0 Hz, 8H), 8.53 (d, *J* = 6.5 Hz, 16H), 8.60 (d, *J* = 6.5 Hz, 8H), 8.87 (d, *J* = 6.5 Hz, 16H).

Eingegangen am 7. April 1997 [Z 10319]

**Stichworte:** Catenane · Donor-Acceptor-Systeme · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Templatssynthesen

- [1] a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153–180; b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458; d) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260; e) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196.
- [2] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, L. Pérez-Garcia, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2569–2572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2378–2380.
- [3] 4- und [5]Catenane wurden z. B. in einem mehrstufigen Selbstorganisationsprozeß aufgebaut: D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 450–453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 433–437.
- [4] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1316–1319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1286–1290.
- [5] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828.
- [6] Kristallstrukturanalyse des Olympiadans: R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1996**, Sept. 2, 31. Der Trivialname für das Pentacatenan wurde augrund seiner Ähnlichkeit mit dem Emblem der Internationalen Olympischen Spiele vorgeschlagen: N. van Gulick, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 619–625.
- [7] Nach Durchführung der Reaktion in 3 d bei 10 kbar wird wenig **4** · 8PF<sub>6</sub> neben den Catenanen höherer Ordnung isoliert, allerdings in etwas niedrigeren Ausbeuten als nach längeren Reaktionsdauern und bei höherem Druck. Dies ist in Einklang mit einem kinetisch kontrollierten Selbstorganisationsprozeß. Die [4]-, [5]- und [6]Catenane sind Zwischenprodukte auf dem Weg vom [3]- zum [7]Catenan und könnten für die Synthese von **7** · 20PF<sub>6</sub> oder anderen Catenen höherer Ordnung verwendet werden.
- [8] Kristallstrukturanalyse von solvatisiertem **7** · 20PF<sub>6</sub> (C<sub>300</sub>H<sub>300</sub>N<sub>20</sub>O<sub>30</sub> · 20PF<sub>6</sub> · 10CH<sub>3</sub>CN · CH<sub>3</sub>OH · 18H<sub>2</sub>O): *M*<sub>w</sub> = 8327.84, triklin, Raumgruppe *P*1, *Z* = 2, *a* = 24.179(1), *b* = 28.066(1), *c* = 31.108(1) Å,  $\alpha$  = 90.04(1),  $\beta$  = 98.44(1),  $\gamma$  = 100.96(1) $^\circ$ , *V* = 20491(1) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.350 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 0.200 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 8556. Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer (Mo<sub>K</sub> Strahlung, Graphitmonochromator) bei 173 K. Die Elementarzelle wurde durch Kleinst-Fehlerquadrate-Verfeinerungen aller beobachteten Reflexe bestimmt. 84390 gemessene Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$ ), davon 55802 unabhängig, 18937 ( $2\theta < 40^\circ$ ) beobachtet mit

$|F_0| > 4\sigma|F_0|$ . Lorentz-, Polarisations-, keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde unter Schwierigkeiten mit Direkten Methoden (SHELXTL 5.03, XS-Modul) gelöst. Im ersten Strukturmodell wurden die Solvensmoleküle und Anionen aus Elektronendichtemaxima mit dem Programm XtalView 3.1 lokalisert. Die Ringsysteme und Polyetherbrücken wurden geometrischen Restraints unterworfen und die Struktur mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert (beobachtete Reflexe). Alle voll besetzten Anionenlagen, Solvensmoleküle und Polyethereinheiten wurden anisotrop, die restliche Struktur isotrop verfeinert. H-Atome der makrocyclischen Polyether und der tetrakationischen Cyclophane wurden auf idealisierten Lagen mit *U*(H) = 1.2 *U*<sub>eq</sub>(C) fixiert und mit einem Reitermodell einbezogen, H-Atome der Solvensmoleküle wurden nicht lokalisiert. *R*<sub>1</sub> = 0.1968, *wR*<sub>2</sub> = 0.4498 für 3748 verfeinerte Parameter. Der hohe *R*<sub>1</sub>-Wert ist auf die ausgeprägte Solvation, die große Zahl sehr schwacher Reflexe sowie schwerwiegende und ungelöste Widersprüche der Daten bei hohen 20-Werten (auffällig asymmetrische Intensitätsverteilungen und negative *U*-Werte aus Wilson-Plots) zurückzuführen, so daß eine Gewichtung der Daten noch vor der Strukturlösung erforderlich war und Reflexe im Bereich 40° <  $2\theta < 52^\circ$  bei den Verfeinerungen ausgeschlossen werden mußten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100468“ 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. + 1223/336-033, E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [9] Wegen der eingeschränkten Genauigkeit des Datensatzes und der Fehlordnung innerhalb einiger Polyethereinheiten haben wir die möglichen intermolekularen H-Brücken (CH · · · O) nicht im Detail analysiert, obwohl sie zweifellos die Moleküle geometrie stabilisieren.
- [10] a) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *26*, 469–475; b) R. Hoss, F. Vöggle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 375–384; c) D. H. Busch, A. L. Vance, A. G. Kolchinski in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davis, D. D. MacNicol, F. Vöggle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 1–42.
- [11] Die durch Cu<sup>1</sup>-Ionen templatgesteuerte Selbstorganisation von [3]Catenanen führte in einer Eintopfreaktion zur Synthese von Catenanen mit bis zu sieben verketteten Ringen, bei denen bis zu sechs kleinere Makrocyclen um einen sehr großen gefädelt sind: a) F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, C. Hemmert, A.-K. Khémis, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4023–4025; b) F. Bitsch, G. Hegy, C. O. Dietrich-Buchecker, E. Leize, J.-P. Sauvage, A. van Dorsselaer, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 801–807.

## „Halogenzeotype“: eine neue Generation von Zeolith-artigen Materialien\*\*

James D. Martin\* und Kevin B. Greenwood

Festkörperchemiker folgen der Natur, indem sie aus gewöhnlichen Silicat-, Aluminat- und Phosphatbaueinheiten zeolithische Materialien mit kunstvollen mikroporösen Gerüsten herstellen.<sup>[1]</sup> Diese mikroporösen Materialien werden als Molekularsiebe und Katalysatoren bei der Herstellung so unterschiedlicher Produkte wie Petrochemikalien, Körperpflegemittel und Stoffen zur Dekontamination verwendet. Trotz der vielen Verbindungen, in denen Kationen des Gerüsts durch andere Elemente substituiert wurden, um die Eigenschaften solcher Materialien genau einzustellen, gibt es kaum Zeolith-artige Verbindungen, die andere Gerüstanionen als Oxidionen enthalten.<sup>[2]</sup> Die Widerstandsfähigkeit der Metallocide verleiht den mikroporösen Gerüststrukturen bemerkenswerte Stabilität, was

[\*] Prof. J. D. Martin, Dr. K. B. Greenwood  
Department of Chemistry  
North Carolina State University  
Raleigh, NC 27695 (USA)  
Telefax: Int. + 919/515-5079  
E-mail: jdmartin@ncsu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-9501370 und CHE-9509532) und von der North Carolina State University (Department of Chemistry) gefördert.