

denen der THF-Komplexe von **1**-Li bis **4**-Li, und dies gilt auch für die P-O- und die P-C(H)-Abstände in **7**-Li ( $d_{P-O}$  1.541 Å, Bereich 1.525(10)–1.555(9) Å bzw.  $d_{P-C}$  1.682 Å, Bereich 1.669(14)–1.702(13) Å).

Zweifelsohne belgen die Strukturmerkmale von tetramerem **7**-Li, daß die Verbindung  $sp^3$ -hybridisierte carbanionische Zentren enthält, die mit Lithiumzentren wechselwirken. Wir haben auch das ähnliche, aber achirale Phosphanoxid **12**-H in Toluol lithiiert. Die Röntgenstrukturanalyse von **12**-Li wurde auch von fehlgeordneten Toluolmolekülen erschwert, die wesentlichen Strukturmerkmale stimmen aber mit denen von **7**-Li überein, d. h. es liegt ein Tetramer mit cubanartigem Gerüst vor, das sowohl Li-O- als auch Li-C-Bindungen enthält. Wegen der Fehlordnung werden **7**-Li und ähnliche Verbindungen derzeit in Benzollösungen und mit enantiomerenreinen Ausgangsstoffen synthetisiert, was hoffentlich zu genaueren Strukturen führt. Diese sollten hilfreiche stereochemische Informationen über die Art und das Ausmaß des Einflusses liefern, den ein benachbartes stereogenes Zentrum auf das bei der Lithiierung entstehende stereogene Zentrum ausübt. Schließlich kann festgestellt werden, daß a) die Lithiierung von **7**-H in Toluol bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung führt, die sich bis nahe der Raumtemperatur nicht verändert und daß b) das dann ausgefallene **7**-Li aus Toluol/HMPA-Lösung umkristallisiert werden kann, ohne daß HMPA, das ein außergewöhnlich gutes Komplexierungsmittel für Lithiumzentren ist, eingebaut wird. Ähnlich folgt aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten, daß festes **7**-Li, das in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  aufgelöst wurde, seine Li-C-Bindungen auch in Lösung beibehält. Diesen Ergebnissen zufolge sollten Untersuchungen der Reaktivität und Selektivität von Lösungen von Reagentien wie **7**-Li in Lösungsmitteln wie Toluol, HMPA und THF hilfreich sein.

### Experimentelles

**7**-Li: 5 mmol in Hexan gelöstes  $n\text{BuLi}$  wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Suspension aus 1.36 g (5 mmol) **7**-H und 6 mL Toluol gegeben, wobei eine gelbe Lösung entstand. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur fiel ein gelbes Pulver aus, das nach Zugeben von 0.29 mL (1.67 mmol) HMPA unter Erwärmung gelöst wurde. Beim Abkühlen der so erhaltenen roten Lösung wuchsen kubische, gelbe Kristalle von **7**-Li,  $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Li})\text{C}(\text{H})\text{MeEt}\}_4] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_{75}\text{H}_{88}\text{Li}_4\text{O}_4\text{P}_4$ . Die Ausbeute der ersten Fraktion betrug 18%; Schmp. (Zersetzung unter Toluolverlust) ab  $98^{\circ}\text{C}$ . Elementaranalyse gef. C 74.0, H 7.4, Li 2.1, P 10.3%; ber. C 74.7, H 7.4, Li 2.3, P 10.3%.  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 400.136 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 7.91 (m, 4H, Ph), 7.15 (m, 6H, Ph), 1.93 (m, 1H, CH), 1.76 (m, 1H, P-CH), 1.41 (m, 1H,  $\text{CH}_4\text{H}_3$ ), 1.25 (m, 1H,  $\text{CH}_4\text{H}_3$ ), 0.98 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); Toluolsignale sind nicht angegeben.  $^{13}\text{C}$ -APT-NMR ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 100.614 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 143.77 (d, ipso-C, Ph), 133.35 (d, meta-C, Ph), 128.77 (s, para-C, Ph), 127.58 (d, ortho-C, Ph), 37.24 (d,  $\text{CH}_2$ ,  $^3\text{J}(\text{C},\text{P})$  11.1 Hz), 36.78 (d, P-CH,  $^3\text{J}(\text{C},\text{P})$  138.4 Hz), 34.50 (d, CH,  $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$  6.5 Hz), 27.62 (d,  $\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J}(\text{C},\text{P})$  9.3 Hz), 12.68 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); Toluolsignale sind nicht angegeben.

Ein eingegangen am 24. April 1997 [Z 10381]

**Stichworte:** Wittig-Reaktion · Lithium · Phosphor · Strukturaufklärung

- [1] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499–2505.
- [2] a) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927; b) J. Clayden, S. Warren, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 261–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 241–270.
- [3] a) S. E. Denmark, N. Chatani, S. V. Pansare, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2191–2208; b) S. E. Denmark, C.-T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10674–10676.
- [4] S. E. Denmark, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2686–2688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2515–2517.
- [5] a) S. E. Denmark, R. L. Dorow, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 864–866; b) S. E. Denmark, P. C. Miller, S. R. Wilson, *ibid.* **1991**, *113*, 1468–1470; c) C. J. Cramer, S. E. Denmark, P. C. Miller, R. L. Dorow, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *ibid.* **1994**, *116*, 2437–2447; d) S. E. Denmark, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *ibid.* **1993**, *115*, 3826–3827; e) M. Kranz, S. E. Denmark, K. A. Swiss, S. R. Wilson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8551–8563.

- [6] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, G. Franking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 861–866.
- [7] S. E. Denmark, K. A. Swiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12195–12196.
- [8] D. R. Armstrong, D. Barr, M. G. Davidson, G. Hutton, P. O'Brien, R. Snaith, S. Warren, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 29–33.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **7**-Li:  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Li})\text{MeEt}]_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me} \cdot \text{C}_{75}\text{H}_{88}\text{Li}_4\text{O}_4\text{P}_4$ , triklin, *P1* (Nr. 2),  $a = 16.851(9)$ ,  $b = 16.921(13)$ ,  $c = 15.516(12)$  Å,  $\alpha = 116.26(5)$ ,  $\beta = 109.49(5)$ ,  $\gamma = 90.25(6)^{\circ}$ ,  $V = 3679(4)$  Å $^3$ ,  $T = 153(2)$  K,  $F(000) = 1284$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.088 \text{ Mgm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.47 \text{ cm}^{-1}$  (keine Korrektur),  $0.20 \times 0.20 \times 0.40$  mm $^3$ , Rigaku-AFC7R-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung. Es wurden 7358 Reflexe bis  $2\theta_{\text{max}} = 45^{\circ}$  gemessen. Davon waren 6856 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.214$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXL-PLUS, Version 4.21, Siemens Analytical Instruments Inc., Madison, WI, 1990) und mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993). Die Verfeinerung von 679 Parametern mit 3516 Reflexen mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  führte zu  $R_1 = 0.132$  und  $wR_2 = 0.431$  für alle Daten. Die Methyl- und Ethylgruppen waren fehlgeordnet und wurden mit teilweisen Besetzungen auf zwei Lagen verfeinert. Das Toluolmolekül des Solvens war ebenso fehlgeordnet, und die beiden Lagen der Methylgruppe wurden ebenfalls mit teilweisen Besetzungen verfeinert. Die H-Atome von Phenylgruppen wurden auf idealisierten Lagen plaziert und nach dem Riding-Modell behandelt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100549“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [10] Übersichten über Strukturen mit O-Li, C-Li- und N-Li-Bindungen siehe: a) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654; c) G. Boche, *ibid.* **1989**, *101*, 286–306 bzw. **1989**, *28*, 277–297; d) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167–209; e) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142; E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1567–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501–1523; f) *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A. M. Sapse, P. von R. Schleyer). Wiley, New York, **1995**.
- [11] H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 681–689.
- [12] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–582.

### Die Struktur von $[\text{Zn}(\text{bix})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**bix** = 1,4-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzol): ein zweidimensionales Polyrotaxan\*\*

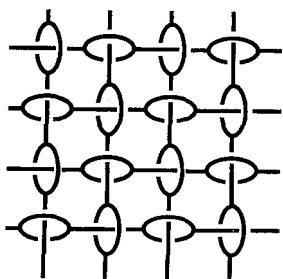
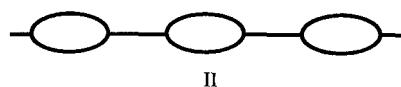
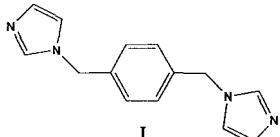
Bernard F. Hoskins, Richard Robson\* und Damian A. Sliizys

Rotaxane und Polyrotaxane sind gegenwärtig von beträchtlichem Interesse.<sup>[1]</sup> Es ist über Polyrotaxane mit Perlenketten-arteriger Struktur berichtet worden, in denen Cyclodextrine und cyclische Polyether die Perlen und die unterschiedlichsten Polymere die Ketten bilden. Im allgemeinen wiesen derartige Verbindungen aber irreguläre Strukturen auf. Über die ersten drei strukturell geordneten Polyrotaxane, die für Röntgenstrukturanalysen geeignet waren, wurde kurz aufeinanderfolgend 1996 von Kim et al.<sup>[2]</sup> sowie 1997 von uns<sup>[3]</sup> berichtet. Die von Kim et al. beschriebenen Verbindungen bestehen aus einem eindimensionalen  $\text{Cu}^{II}$ -Koordinationspolymer und einem analog aufgebauten zweidimensionalen  $\text{Ag}^+$ -Derivat, das mit demselben Liganden erhalten wurde und in dem die makrocyclische

[\*] Dr. R. Robson, Dr. B. F. Hoskins, D. A. Sliizys  
School of Chemistry  
University of Melbourne,  
Parkville, Victoria 3052 (Australien)  
Telefax: Int. + 39/347-5180  
E-mail: R.Robson@chemistry.unimelb.edu.au

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council und vom American Chemical Society Petroleum Research Fund unterstützt.

„Cucurbituril-Perle“ jede Wiederholungseinheit umgibt. Bei beiden Verbindungen werden die Perlen durch Wasserstoffbrücken zwischen ihren Sauerstoffatomen und  $\text{NH}_2^+$ -Gruppen – diese wurden zu diesem Zweck in das Polymer eingeführt – auf ihren Plätzen gehalten. Das von uns<sup>[3]</sup> beschriebene zweidimensionale Polyrotaxan ist ebenfalls ein Koordinationspolymer, aber es unterscheidet sich dadurch grundlegend von Kims Verbindungen, daß die an der Rotaxanbildung beteiligten Ringe selbst Bestandteil einer eindimensionalen Kette sind. Die Verbindung hat die Formel  $[\text{Ag}_2(\text{bix})_3(\text{NO}_3)_2]$  ( $\text{bix} = 1,4\text{-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzol}$  **I** Schema 1) und besteht aus eindimen-



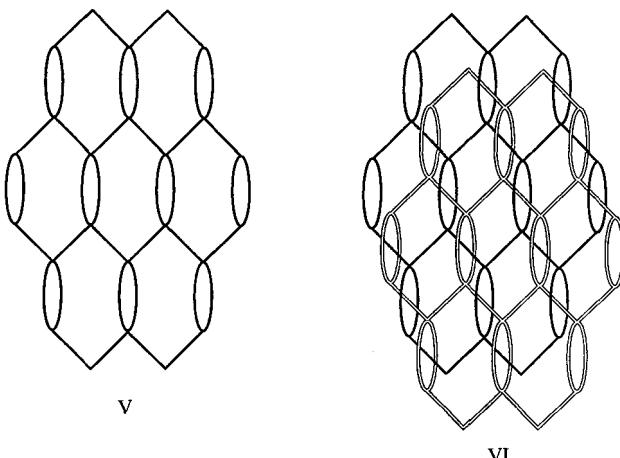
IV

Schema 1.

sionalen Polymerketten des Strukturtyps **II**, in dem dreifach koordinierte  $\text{Ag}^+$ -Ionen die dreifach verknüpfenden Zentren sind. Die Metallzentren sind über verbrückende bix-Einheiten – von denen es zwei Arten gibt – verknüpft. Eine Art von bix-Einheiten bildet mit den Silberzentren  $\text{Ag}_2(\text{bix})_2$ -Ringe und die andere, hier „Stäbe“ genannt, verbindet die Ringe miteinander. Jede dieser Polymerketten ist über Rotaxanwechselwirkungen mit unendlich vielen anderen so verbunden, daß jede der  $\text{Ag}_2(\text{bix})_2$ -Ringe einen Ag-bix-Ag-Stab einer anderen Kette umschließt und jede der Ag-bix-Ag-Stäbe einer Kette sich durch einen  $\text{Ag}_2(\text{bix})_2$ -Ring einer anderen streckt, wodurch die zweidimensionale Polyrotaxanschicht mit dem Strukturmotiv **III** entsteht.

Wir berichten hier über die Struktur von  $[\text{Zn}(\text{bix})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ , das wie das Silberderivat eine zweidimensionale Polyrotaxanstruktur aufweist. Allerdings ist die Topologie völlig anders, und Polyrotaxansäulen des Strukturtyps **IV** sind das besondere Strukturmerkmal.

Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle wurden direkt aus Reaktionslösungen mit Zinknitrat und bix in wäßrigem Methanol erhalten. Die Zinkzentren, die alle äquivalent sind, sind verzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben. Die N-Zn-N-Winkel liegen zwischen  $96.2(1)^\circ$  und  $125.0(1)^\circ$  und die Zn-N-Bindungslängen zwischen  $1.994(3)$  und  $2.056(4)$  Å. Zwei unabhängige zweidimensionale, polymere Schichten des



Schema 2.

Strukturtyp **V** (Schema 2) liegen vor, in dem Zinkionen die vierfach verknüpfenden Zentren sind. Zwei solche Schichten durchdringen einander, wobei eine Struktur vom Typ **VI** entsteht. Demzufolge sind drei Arten von bix-Liganden vorhanden, die alle verbrückend wirken: solche, die die  $\text{Zn}_2(\text{bix})_2$ -Makrocyclen bilden (der  $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ -Abstand beträgt  $11.902(2)$  Å, die Stäbe, die durch diese Ringe verlaufen ( $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ -Abstand  $15.037(2)$  Å) und solche, die Säulen des Typs **IV** verbinden ( $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ -Abstand  $14.146(2)$  Å). Die Anordnung von C-, N- und Zn-Zentren in Säulen des Typs **IV**, die parallel zur  $a$ -Achse verlaufen, ist in Abbildung 1 gezeigt, in Abbildung 2 eine komplette, sich gegenseitig durchdringende Doppelschicht. Die Wassermoleküle und

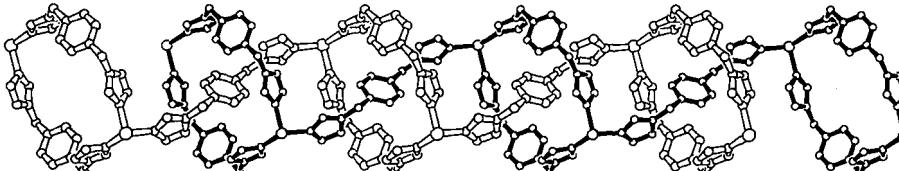


Abbildung 1. Ansicht einer im Gerüst von  $\{\text{Zn}(\text{bix})_2^{2+}\}_n$  vorliegenden Polyrotaxansäule. Kleine Kreise: C- und N-Atome. Die Komponenten der beiden unabhängigen Netze sind mit schwarzen und weißen Bindungen dargestellt.

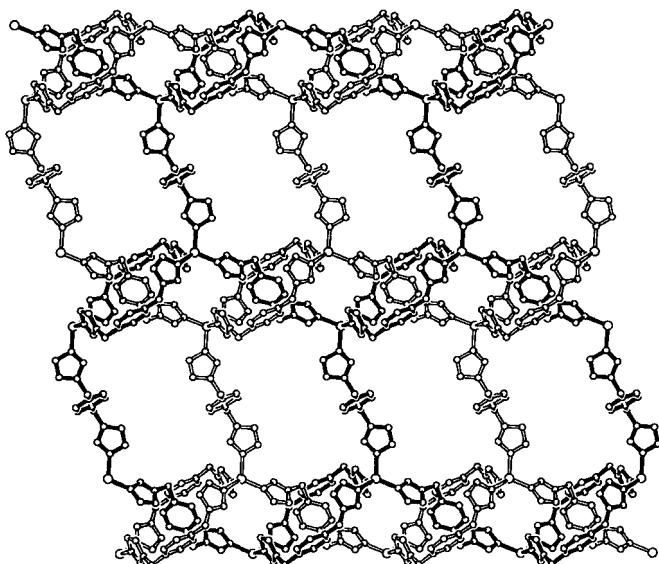


Abbildung 2. Ansicht des Paars unabhängiger und sich gegenseitig durchdringender ausgedehnter zweidimensionaler Netze von  $\{\text{Zn}(\text{bix})_2^{2+}\}_n$ .

die Nitrat-Ionen, die sich größtenteils innerhalb der Doppel-Schichtstruktur befinden, sind stark fehlgeordnet.

Die stereochemischen Beziehungen zwischen dem  $M_2(\text{bix})_2$ -Ring und dem durch den Ring verlaufenden bix-Stab sind in Abbildung 3 für das Silber- und das Zinkderivat einander gegenüber gestellt. In beiden Fällen ist der Makrocyclus um ein Symmetriezentrum angeordnet, die Ringe in beiden Verbindungen unterscheiden sich aber in ihren Konformationen. Der quer über den Ring gemessene  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ -Abstand ist mit  $10.503(1)$  Å signifikant kürzer als der  $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ -Abstand in der Zinkverbindung ( $11.902(2)$  Å), was hauptsächlich eine Folge des größeren N-M-N-Winkels bei trigonal koordinierten Silberzentren ist ( $127.3(1)$ ° bei der Silber- gegenüber  $103.2(1)$ ° bei der Zinkverbindung bezogen auf die Ringinnenseite). Ein weiterer Konformationsunterschied besteht in der Neigungsrichtung der Phenyleneinheiten der Makrocyclen: Bei der Zinkverbindung sind die C-C-Kanten der Phenylengruppen, die sich auf derselben Seite wie die C-C-Kanten der benachbarten Imidazolringe befinden, nach außen gerichtet, d. h. weg vom Zentrum des Makrocyclus, bei der Silberverbindung hingegen sind sie ins Innere gerichtet. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, nehmen die zentralen Phe-

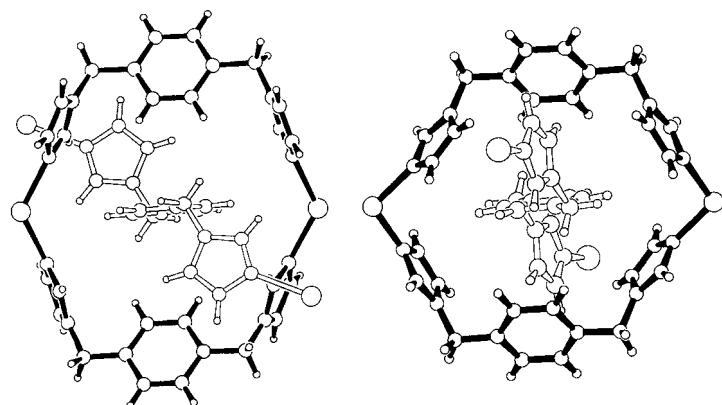


Abb. 3. Vergleich der stereochemischen Eigenschaften zwischen Metall-bis-Metall-Stäben und Metall<sub>2</sub>(bix)<sub>2</sub>-Ringen, durch die die Stäbe verlaufen von  $[\text{Ag}_2(\text{bix})_3(\text{NO}_3)_2]$  (links) und  $[\text{Zn}(\text{bix})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$  (rechts).

nyleneinheiten der Stäbe bezogen auf den umgebenden Makrocyclus bei beiden Verbindungen sehr ähnliche Orientierungen ein. Allerdings sind die Anordnungen der Metall-Metall-Verbindungslinien der Stäbe relativ zu den mittleren Ebenen der Makrocyclen deutlich verschieden, wobei diese bei der Silberverbindung, wie in Abbildung 3 deutlich zu sehen, von der Ringnormalen weg geneigt sind. In beiden Verbindungen sind viele Kontakte zwischen H-Atomen und C- sowie N-Atomen der aromatischen Ringe (2.9 bis 3.2 Å) an den Wechselwirkungen zwischen Stab und Ring beteiligt; bei der Silberverbindung sind auch zwei kürzere Abstände vorhanden (2.684(4) und 2.772(5) Å); an diesen Wechselwirkungen sind koordinierte N-Atome beteiligt. Auch in der Zinkverbindung gehört ein koordiniertes N-Atom des Makrocyclus zum Atompaar mit dem kürzesten Abstand (2.954(4) Å), allerdings sind keine bedeutenden Stab-Ring-Wechselwirkungen vorhanden.

Auf 1,4-Xylyl-Gruppen basierende verbrückende Liganden scheinen zur Bildung von Catenanen und Rotaxanen zu neigen, wobei Teile der unabhängigen Komponenten von  $M_2(\text{ligand})_2$ -Ringen durchdrungen werden. So sind zusätzlich zu den zwei hier beschriebenen, auf bix-Liganden basierenden Polyrotaxanen die ähnlichen, auf 1,4-Xylyl-Einheiten basierenden Liganden 1,4-Bis(4-pyridylmethyl)benzol und *N,N'*-*p*-Phenyldimethyl-

thiylenbis(pyridin-4-on) beschrieben worden, die einzelne molekulare Catenane<sup>[4]</sup> bzw. unendlich ausgedehnte Polycatenane<sup>[5]</sup> bilden. Ähnliche, auf 1,4-Xylyl-Einheiten basierende Cyclophane mit kovalenten C-C- und C-N-Bindungen anstelle von Metall-Ligand-Bindungen sind von Stoddart et al. vielfach zur Herstellung von Catenanen und Rotaxanen verwendet worden.<sup>[6]</sup>

### Experimentelles

Hydratisiertes  $[\text{Zn}(\text{bix})_2(\text{NO}_3)_2]$  wurde durch Zugeben einer Lösung aus 58.8 mg bix-Dihydrat (0.214 mmol) [3] und 5 mL Methanol zu einer Lösung aus 21.3 mg Zinknitrathexahydrat (0.072 mmol) und 5 mL Wasser erhalten. Nach 18 h hatten sich Kristalle gebildet, die nach dem Abfiltrieren mit wässrigem Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Elementaranalyse ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_{10}\text{O}_{10} \cdot \text{Zn} ([\text{Zn}(\text{bix})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O})$ : C 47.3, H 4.7, N 19.7, Zn 9.2; gef. C 47.4, H 4.5, N 19.8, Zn 9.2. Kristalldaten:  $[\text{Zn}(\text{bix})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 747.04$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 10.489(1)$ ,  $b = 13.539(2)$ ,  $c = 13.659(2)$  Å,  $\alpha = 70.53(1)$ ,  $\beta = 83.21(1)$ ,  $\gamma = 77.27(1)$ °,  $V = 1781(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.39 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{exp.}} = 1.44(2) \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 7.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 778$ . Von 7145 bei 295(1) K mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Mach-S-Diffraktometer im  $\omega/2\theta$ -Scan-Verfahren gemessenen Reflexen waren 6280 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0124$ ). Es wurden Absorptionskorrekturen [7] eingeführt. Alle Nichtwasserstoffatome des polymeren Kations wurden zusammen

mit den Sauerstoffatomen zweier Wassermoleküle des Solvens unter Verwendung der Patterson-Methoden des SHELXS-86-Programms [8] lokalisiert. Anschließende Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL-93) [9] wiesen darauf hin, daß beide kristallographisch verschiedenen Anionen und die restlichen Wassermoleküle stark fehlgeordnet waren. Diese Ergebnisse wurden in das Strukturmodell aufgenommen. Die H-Atome der Liganden, die sich alle in Differenz-Fourier-Synthesen während der letzten Verfeinerungsschritte lokalisieren ließen, wurden auf fixierten Lagen in die Verfeinerung einbezogen. Anisotrope Auslenkungsparameter wurden auf alle Nichtwasserstoffatome des Koordinationspolymers sowie auf die vollständig gewichteten Sauerstoffatome der Wasserstruktur angewendet. Die Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  konvergierte bei  $R_1 = 0.0716$ ,  $wR_2 = 0.2163$  und  $\text{GOF} = 1.041$ . Min./max. Restelektronendichte =  $-0.733/0.881$  e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100532“ 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 CB21 6EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

Eingegangen am 17. April 1997 [Z 10361]

**Stichworte:** Koordinationspolymere · N-Liganden · Rotaxane · Zink

- [1] Einen Eindruck vom Ausmaß des Interesses geben folgende Übersichtsartikel und die dort zitierten Arbeiten: D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725; P. T. Glink, C. Schiavo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1483; F. Vögtle, T. Dunnwald, T. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 451. Siehe auch R. Jäger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 966; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 930.
- [2] D. Whang, Y.-M. Jeon, J. Heo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11333; D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 451.
- [3] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2952.
- [4] M. Fujita, F. Ibukuro, K. Yamaguchi, J. Ogura, *Nature* **1994**, *367*, 720.
- [5] D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 574.
- [6] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for crystal structure determination, University of Cambridge, UK, 1976.
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for crystal structure determination in Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Kruger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, **1985**, S. 175.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for crystal structure refinement, University of Göttingen, 1993.