

EtOAc überschichtete, intensiv gerührte, gesättigte $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung (25 mL). Nach ca. 30 min Rühren trennt man die Phasen, schüttelt die organische Phase mit 15 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung und extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit EtOAc. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kristallisiert man das Piperidin-Benzofulven-Addukt aus Methanol, trennt den nicht ausgefallenen Anteil durch eine Säulenfiltration über Kieselgel ab (Eluenten: Diethylether/Hexan, 1/1; EtOAc) und desilyliert den Rohansatz mit 136 mg (0.99 mmol) K_2CO_3 in 3 mL Methanol. Das Pyrrolidin (desilyliertes **3a**) wird in 4 mL 1,4-Dioxan und 8 mL H_2O mit 350 mg (1.60 mmol) Di-*tert*-butoxydicarbonat (BOC_2O) und 100 mg (1.2 mmol) NaHCO_3 umgesetzt und dann durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Diethylether/Hexan) das verbliebene Edukt und überschüssiges BOC_2O abgetrennt.

Zur Desulfurierung suspendiert man 545 mg (3.63 mmol) Samarium in 12 mL THF und gibt bei 0 °C 860 mg (3.21 mmol) Diiodmethan tropfenweise hinzu. Nach 15 min läßt man 60 min bei 20 °C nachrühren und injiziert dann das in 1.5 mL Methanol und 3 mL THF gelöste Pyrrolidin. Nach 4 h wird wäßrig aufgearbeitet und die Suspension solange mit 0.5 N HCl versetzt, bis zwei klare Phasen entstanden sind. Nach dreimaliger Extraktion mit Diethylether (20 mL) und Trocknen über Natriumsulfat reinigt man das Pyrrolidin durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Ether/Hexan, 1/1) und erhält 129 mg **18d** (63 %). Schmp. 127.8 °C; $[\alpha]_D^{20} = -37.29$ ($c = 1.00$ in Dichlormethan); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Xylol}$, 80 °C): $\delta = 0.849$ (d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H; 4- CH_3), 1.230 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 3H; 5- CH_3), 1.448 (s, 9H; C(CH_3)₃), 1.618 (dqq, $^3J = 8.8$, $^3J = 6.9$, $^3J = 6.1$ Hz, 1H; 4-H), 2.459 (dd, $^3J = 9.4$, $^2J = 13.6$ Hz, 1H; A-H), 2.988 (dd, $^3J = 4.6$, $^2J = 13.6$ Hz, 1H; B-H), 3.427 (dq, $^3J = 8.8$, $^3J = 6.1$ Hz, 1H; 5-H), 3.591 (br.s, 1H; 3-H), 3.934 (ddd, $^3J = 9.4$, $^3J = 4.6$, $^3J = 5.7$ Hz, 1H; 2-H), 7.013–7.177 (m, 5H; arom.); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, $[\text{D}_{10}]\text{Xylol}$, 80 °C): $\delta = 11.12$ (C-4'), 19.44 (C-5'), 28.88 (C(CH_3)₃), 40.97 (C-A/B), 44.62 (C-4), 59.33 (C-5), 69.46 (C-2), 75.73 (C-3), 79.00 (C(CH_3)₃), 126.71, 128.63, 129.23 (5C, arom.), 139.75 (ipso-arom.), 154.49 (C=O); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3430.1$ (OH), 2973.0, 2930.6 (CH_3), 1672.4 (C=O) cm^{-1} ; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ (305.41): C 70.79, H 8.91, N 4.59; gef.: C 70.59, H 8.93, N 4.63.

Eingegangen am 29. Mai 1998 [Z11917]

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Heterocyclen • Pyrrolidine • Samarium • Sulfoximine

- [1] a) M. Reggelin, H. Weinberger, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6959–6962; b) M. Reggelin, R. Welcker, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5885–5886.
- [2] M. Reggelin, H. Weinberger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 489–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 444–446.
- [3] a) M. Reggelin, H. Weinberger, M. Gerlach, R. Welcker, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4765–4777; b) M. Reggelin, M. Gerlach, M. Vogt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] M. Reggelin, H. Weinberger, T. Heinrich, *Liebigs Ann.* **1997**, 1881–1886.
- [5] W. H. Pearson in *Studies in Natural Product Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: Atta-Ur-Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 323–358.
- [6] a) G. W. Fleet, *Top. Med. Chem.* **1988**, 65, 149–162; b) R. T. Schwarz, R. Datema, *Trends Biochem. Sci.* **1984**, 9, 32–34; c) V. Wehner, V. Jäger, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1180–1182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1169–1171, zit. Lit.
- [7] R. J. Bridges, F. E. Lovering, J. M. Humphrey, M. S. Stanley, T. N. Blakely, M. F. Cristopharo, A. R. Chamberlin, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, 3, 115–121, zit. Lit.
- [8] a) E. W. Petrillo, M. A. Ondetti, *Med. Res. Rev.* **1982**, 2, 1–41; b) H. S. Cheung, D. W. Cushman, *Biochim. Biophys. Acta.* **1973**, 293, 451–463.
- [9] K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 833–856.
- [10] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. J. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5551–5553.
- [11] S. Kobayashi, M. Murakami, T. Harada, T. Mukayama, *Chem. Lett.* **1991**, 1341–1344.
- [12] M. Pichon, B. Figadère, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 927–964.
- [13] a) R. H. Wightman, *Tetrahedron* **1993**, 49, 3827–3840; b) F. Nicotra, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4555–4558; c) C. Kibayashi, *J. Org. Chem.*

1987, 32, 1956–1962; d) T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11458–11489.

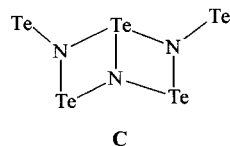
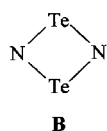
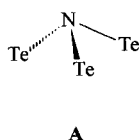
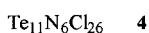
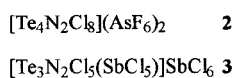
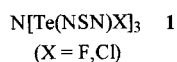
- [14] a) P. Deprez, J. Royer, H. P. Husson, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 1189–1192; b) P. Garner, W. B. Ho, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3973–3975; c) P. Garner, F. Arya, W. B. Ho, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 412–414; d) R. M. Williams, W. Zhai, D. Aldous, S. C. Aldous, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6527–6532, zit. Lit.; e) W. J. Lown in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**.
- [15] a) G. Liu, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7712–7713. b) M. M. Murphy, J. R. Schullek, E. M. Gordon, M. A. Gallop, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7029–7030.
- [16] a) D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7277–7287; b) D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4156–4158.
- [17] M. Reggelin, T. Heinrich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Raney-Nickel führt erst in hohem Überschuß (>10 Äquiv.) zu befriedigenden Umsätzen und neigt sehr zur Adsorption des gebildeten Pyrrolidins. Lithiumnaphthalenid desulfuriert zwar rasch, führt aber zu ringgeöffneten Produkten.
- [19] Im Fall der TMS-geschützten Derivate erfolgt die Desilylierung bereits in situ während der Desulfurierung. Andere Silylether müssen zuvor in einem separaten Schritt gespalten werden.
- [20] $^{13}\text{C-H-MBNC}$: A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2093–2094.
- [21] M. Bolte, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, C53, IUC 9700029.
- [22] J. Bats, T. Heinrich, M. Reggelin, *Acta Crystallogr. Sect. C*, eingereicht.
- [23] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1–31; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1–30.
- [24] J. Bats, T. Heinrich, M. Reggelin, *Acta Crystallogr. Sect. C*, eingereicht.
- [25] M. Reggelin, T. Heinrich, B. Junker, J. Antel, U. Preuschoff, DE-B 19821418.9, **1998**.

[$\text{Te}_6\text{N}_8(\text{TeCl}_4)_4$] – durch Tellurtetrachlorid stabilisiertes Tellurnitrid

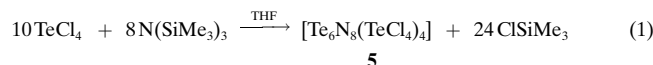
Werner Massa, Carsten Lau, Michael Möhlen, Bernhard Neumüller und Kurt Dehnicke*

Tellurnitrid wurde erstmalig vor genau 100 Jahren durch Reaktion von Tellurtetrabromid mit flüssigem Ammoniak erhalten.^[1] Dem gelben, extrem schwerlöslichen und brisanten Stoff wurde die Zusammensetzung TeN zugeschrieben, was angesichts der Analogie zu den kristallographisch wohl charakterisierten Homologen S_4N_4 ^[2] und Se_4N_4 ^[3] bis heute nicht völlig ausgeschlossen wird.^[4] Allerdings machten spätere analytische Arbeiten die Zusammensetzung Te_3N_4 mit vierwertigem Tellur wahrscheinlich.^[5–7] Auch die in den letzten Jahren charakterisierten Tellurverbindungen mit Nitridfunktionen leiten sich von Tellur(+IV) ab. Zu ihnen zählen die Komplexe vom Typ **1** mit $\text{X} = \text{Cl}$ ^[8] und F ^[9] die dem Strukturmotiv **A** mit pyramidalen Nitridfunktion entsprechen, die Nitridhalogenide **2**^[10] und **3**^[11] mit dem Strukturmotiv **B** und trigonal-planarer Nitridfunktion, die auch in **4** mit dem Strukturmotiv **C**^[12] realisiert ist.

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Prof. Dr. W. Massa, Dr. C. Lau, Dr. M. Möhlen, Priv.-Doz. Dr. B. Neumüller
 Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
 Fax: (+49) 6421-28-8917



Wir fanden nun in der Reaktion von Tellurtetrachlorid mit Tris(trimethylsilyl)amin in THF einen Zugang zu dem durch TeCl_4 -Moleküle stabilisierten Tellurnitrid, das nach [Gl. (1)] in über 80 % Ausbeute entsteht.



5 bildet blaßgelbe, feuchtigkeitsempfindliche, nichtexplosive Kristalle, die nach der Kristallstrukturanalyse^[13] noch 7.5 Äquivalente THF pro Formeleinheit enthalten, von denen vier schwache Bindungen mit den Atomen Te1 und Te2 eingehen, deren Te-O-Abstände mit 271.3 pm den Te-O-Bindungsängen in $[\text{TeCl}_4(\text{OPCl}_3)]_2$ ^[16] mit 273.1 pm entsprechen. Der Kern der Struktur von $[\mathbf{5} \cdot 4\text{THF}] \cdot 3.5\text{THF}$ besteht aus der rhombendodekaedrischen Einheit Te_6N_8 , in der die Telluratome die Ecken eines verzerrten Oktaeders bilden und die Stickstoffatome als μ_3 -Liganden die Oktaederflächen besetzen (Abb. 1). Vier dieser N-Atome sind mit TeCl_4 -Molekülen koordiniert, deren Chloratome sich als Folge der

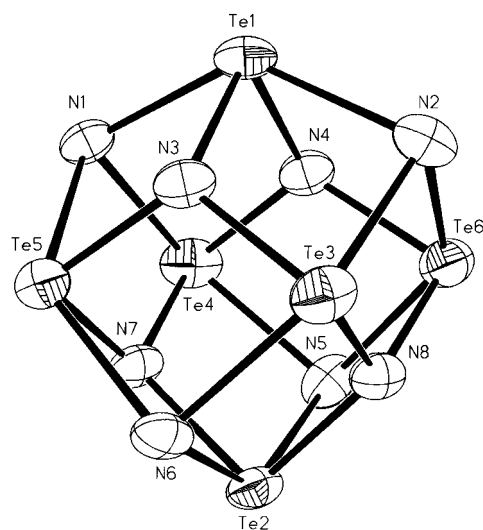


Abb. 1. Ansicht des Te_6N_8 -Kerns in der Struktur von $[\mathbf{5} \cdot 4\text{THF}] \cdot 3.5\text{THF}$. Auslenkungselipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 223 K.

sterischen Wirkung des freien Elektronenpaares am Telluratom der Gestalt des Te_6N_8 -Kernes gut anpassen (Abb. 2). Dabei liegen die Abstände zwischen den Chlorliganden der TeCl_4 -Moleküle und den nicht mit THF koordinierten Te-Atomen des Kerns mit 304–331 pm deutlich unter der van-der-Waals-Radiensumme von 381 pm. Da die so erreichte Abschirmung des Te_6N_8 -Kernes noch nicht perfekt ist, werden die einander gegenüberstehenden Telluratome Te1 und Te2 durch THF-Moleküle solvatisiert. Es resultieren Te_6N_8 -Mo-

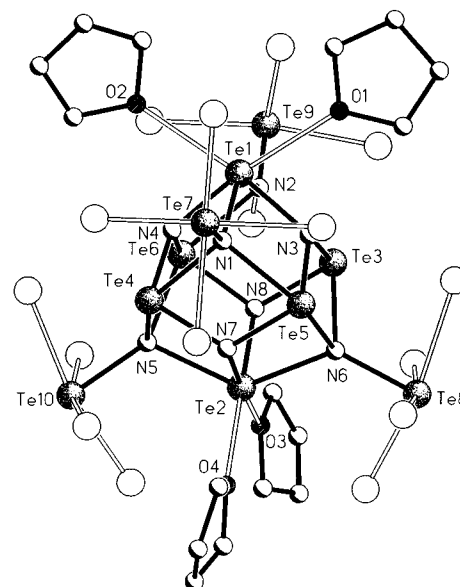


Abb. 2. Molekülstruktur von $[\mathbf{5} \cdot 4\text{THF}]$ im Kristall. Bei den fehlgeordneten TeCl_4 -Gruppen an Te(8–10) sind nur die stärker besetzten Orientierungen gezeichnet. Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen aus dem Mittel der Einzelwerte): Te(1–6)–N(1,2,5,6) 228.5(6), Te(7–10)–N(1,2,5,6) 204.0(6), Te(1–6)–N(3,4,7,8) 201.3(6), Te(1,2)–O(1–4) 271.3(8), Te–Cl 251.6(4), Te–N(1,2,5,6)–Te 95.5(2), Te–N(3,4,7,8)–Te 114.4(2), Te–N(1,2,5,6)–Te(7–10) 121.0(2).

leküle, die im Kristallgitter durch ihre Umhüllung voneinander isoliert sind, womit sie ihren explosiven Charakter verlieren. Beim Erhitzen unter Argon verliert **5** 7.5 THF bei 83 °C Tetrahydrofuran. Ab 141 °C ist **5** intrinsisch instabil, wobei Distickstoff entwickelt wird und Schwarzfärbung unter Tellurabscheidung beginnt. Bei 168 °C tritt TeCl_4 als gelbes Sublimat auf.

Die an die Stickstoffatome N(1,2,5,6) gebundenen TeCl_4 -Moleküle verursachen neben einer Verengung der Te–N–Te-Bindungswinkel des Te_6N_8 -Gerüsts von 114.4° an N(3,4,7,8) auf 95.5° auch eine Dehnung der betroffenen Te–N-Bindungen des Te_6N_8 -Kernes auf im Mittel 228.5 pm, während alle anderen Te–N-Abstände nur 201.3 pm betragen. Sie sind damit nur wenig kürzer als die Te–N-Bindungen der Nitridfunktion in den Molekülkomplexen **1** mit 203.1 pm für X = F^[9] und 206.1 pm für X = Cl^[8]. Nahezu gleichlang sind auch die Te–N-Bindungen der an das Te_6N_8 -Gerüst gebundenen TeCl_4 -Moleküle mit im Mittel 204.0 pm. Etwas kürzere Te–N-Bindungen mit etwa 198 pm Länge liegen in den kationischen Komplexen **2** und **3** vor.^[10, 11] In allen Fällen entsprechen diese Abstände etwa dem Erwartungswert von 199 pm für Te–N-Einfachbindungen.^[17] Eine annähernd planare Umgebung der Telluratome durch vier Chloratome wie in **5** wird auch in der polymeren Struktur von Phenyltellurtrichlorid^[18] beobachtet.

In THF zeigt **5** im ^{125}Te -NMR-Spektrum dynamisches Verhalten. Es werden nur zwei Signale unterschiedlicher Intensität bei $\delta = 716$ für die koordinierten TeCl_4 -Moleküle und bei $\delta = 567$ für die Telluratome des Te_6N_8 -Kernes beobachtet. Dies ist im Einklang mit der Vorstellung eines synchronisierten Platzwechsels der vier TeCl_4 -Moleküle auf der Te_6N_8 -Oberfläche. Es kommt dabei nicht zur Ablösung der TeCl_4 -Moleküle, denn das ^{125}Te -NMR-Signal von TeCl_4 in

THF liegt bei $\delta = 1036$.^[19] Der Platzwechsel der TeCl_4 -Moleküle deutet sich auch im kristallinen Zustand selbst bei 223 K anhand ihres Fehlordnungsverhaltens an.^[13] Dagegen unterliegen die nur locker gebundenen THF-Moleküle nach dem ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$ raschem Austausch.

Eingegangen am 20. Mai 1998 [Z11886]

Stichwörter: Nitride • Stickstoff • Tellur

- [1] R. Metzner, *Ann. Chim. Phys.* **1898**, 15, 250.
 [2] B. D. Sharma, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 891; M. L. DeLucia, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2336.
 [3] H. Bärnighausen, T. von Volkmann, J. Jander, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 571; H. Folkerts, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1011.
 [4] H. Garcia-Fernandez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1210; siehe auch: N. Wiberg: Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
 [5] W. Strecker, W. Ebert, *Chem. Ber.* **1925**, 58, 2527.
 [6] C. Mahr, Dissertation, Universität Marburg, **1928**.
 [7] O. Schmitz-Dumont, B. Ross, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 1071.
 [8] H. W. Roesky, J. Münzenberg, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 61.
 [9] J. Münzenberg, H. W. Roesky, S. Besser, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2986.
 [10] J. Passmore, G. Schatte, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2311.
 [11] C. Lau, H. Krautscheid, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1375.
 [12] C. Lau, B. Neumüller, K. Dehnicke *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 739.
 [13] Kristallstrukturbestimmung von $[\text{5} \cdot 4\text{THF}] \cdot 3.5\text{THF}$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{Cl}_{16}\text{N}_8\text{O}_{7.5}\text{Te}_{10}$, $M_r = 2496.06$): Ein farbloser Kristall (ca. $0.54 \times 0.54 \times 0.45\text{ mm}$) wurde auf einem Flächendetektorsystem (IPDS, Stoe) bei -50°C mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71.069\text{ pm}$, Graphitmonochromator) untersucht. Elementarzelle monoklin, $a = 2291.7(2)$, $b = 1222.7(1)$, $c = 5356.0(5)\text{ pm}$, $\beta = 101.74(1)^\circ$; $V = 14694 \times 10^{-30}\text{ m}^3$, Raumgruppe $I2/a$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 2.257\text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.53\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 9184$. Wegen raschen Intensitätsabfalls mit zunehmendem Beugungswinkel Datensammlung nur bis $\theta = 24^\circ$, $\Phi = 0-250^\circ$, $\Delta\Phi = 1^\circ$, $t = 1\text{ min}$ pro Aufnahme. Insgesamt 55355 Reflexe, 11290 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.060$), 7648 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$). Messung bei noch tieferer Temperatur war nicht möglich, da ab ca. 220 K offenbar ein Phasenübergang auftritt, bei dem entlang der ohnehin sehr großen c -Achse diffuse Streifen auftreten mit Maxima, die einer zweifachen Überstruktur entsprechen. Semiempirische Absorptionskorrektur (aus äquivalenten Reflexen), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix gegen alle F^2 -Daten.^[14] Die am Te_6N_8 -Kern gebundenen TeCl_4 -Moleküle zeigten starke Fehlordnungerscheinungen. Drei davon mußten durch Split-atom-Modelle beschrieben werden, die in zwei Fällen außer einer Rotationskomponente (um die N-Te-Bindung) auch eine Verschiebungskomponente aufwiesen. Alle Atome konnten, wie die des Kerns, mit individuellen anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Die vier am Kern koordinierten THF-Moleküle konnten – mit großen anisotropen Auslenkungsparametern – ohne Splitlagen verfeinert werden. Die 3.5 zusätzlich pro Molekül in Lücken der Packung eingebauten THF-Moleküle, eins davon auf einer zweizähligen Achse liegend, zeigten sehr starke Bewegung oder Fehlordnung. Ein mit Splitlagen für zwei THF-Moleküle verfeinertes Modell ergab $wR_2 = 0.1182$ (alle Reflexe) und $R = 0.0404$ (beobachtete Reflexe). Wegen der wenig befriedigenden Beschreibungsmöglichkeit der in diesem Lösungsbereich verschmierten Elektronendichte wurde jedoch dessen Beitrag zu den Strukturfaktoren im Wege einer Back-Fourier-Transformation^[15] berechnet und vom Datensatz abgezogen. Danach konnte die Hauptstruktur $[\text{5} \cdot 4\text{THF}]$ mit deutlich verbesserter Genauigkeit verfeinert werden ($wR_2 = 0.0901$, $R = 0.0348$, Reste elektronendichte 0.95/

-0.79 e \AA^{-3}). Auf diese Verfeinerung beziehen sich die hier dokumentierten geometrischen Angaben. Die bei 223 K bestimmte Struktur hat den Charakter einer Hochtemperatur-Form, bei der die Solvatmoleküle und die TeCl_4 -Gruppen hohe Beweglichkeit bzw. Fehlordnung aufweisen. Wie die durchweg sinnvollen und gleichförmigen Auslenkungsellipsoide ($U_{\text{aq}} = 0.054-0.083\text{ \AA}^2$) der Atome des $[\text{Te}_6\text{N}_8]$ -Kerns zeigen, ist dieser davon kaum betroffen, so daß seine Geometrie kaum verfälscht sein dürfte. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101663 and CCDC-101664“ (das nach Back-Fourier-Transformation erhaltene bzw. das Fehlordnungsmodell) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXTL 5.03*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI (USA), **1996**.
 [15] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 194–201.
 [16] K. Gretenkord, E. Lührs, B. Krebs, zitiert in B. Krebs, F.-P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 235.
 [17] J. P. Johnson, G. K. McLean, J. Passmore, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1687.
 [18] F. W. B. Einstein, T. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 617.
 [19] C. Lau, Dissertation, Universität Marburg, **1997**.

Neuartige Bausteine für die Selbstorganisation von [2]Pseudorotaxanen: 1,2-Bis(pyridinium)ethan-Achsen und [24]Krone-8-Räder**

Stephen J. Loeb* und James A. Wisner

Der Nachweis des Einfädelns des Paraquat-Dikations PQT^{2+} in den Hohlraum von Bis(paraphenyl)[34]krone-10 (BPP34C10) unter Bildung des [2]Pseudorotaxans $[(\text{BPP34C10})(\text{PQT})]^{2+}$ **1** war der Ausgangspunkt für die Entdeckung zahlreicher Molekülklassen mit mechanischen Verknüpfungen (Rotaxane, Catenane, molekularer Pendelbusse und Schalter) und ein Meilenstein der supramolekularen Chemie (Schema 1).^[1] Inzwischen sind zahlreiche Wechselwirkungen bekannt, die zum Aufbau von Rotaxanen genutzt werden können: π -Stapeleffekte elektronenreicher und -armer Arene,^[2] Wasserstoffbrückenbindungen zwischen sekundären Dialkylammonium-Ionen und Kronenethern^[3] oder zwischen Amidien und makrocyclischen Lactamen,^[4] hydrophobe Wechselwirkungen im Hohlraum von Cyclodextrinen^[5, 6] sowie Metall-Ligand-Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetallionen und cyclischen Liganden.^[7–9] In vielen dieser Systeme tragen Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen positiv geladenen Atomen einer Komponente und Lewis-

[*] Prof. Dr. S. J. Loeb, J. A. Wisner
 Department of Chemistry and Biochemistry
 University of Windsor
 Windsor, ON, N9B 3P4 (Kanada)
 Fax: (+1) 519-973-7098
 E-mail: loeb@uwindsor.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.