

- J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1676–1679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1604–1607; f) M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1679–1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1607–1610.
- [9] a) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380–381; b) R. G. Lawton, W. E. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1730–1745; c) J. C. Hanson, C. E. Nordman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1147–1153; d) L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082–7084.
- [10] a) K. Yamamoto, T. Harada, Y. Okamoto, H. Chikamatsu, M. Nakazaki, Y. Kai, T. Takano, M. Tanaka, S. Harada, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3578–3584; b) K. Yamamoto, Y. Saitoh, D. Iwaki, T. Ooka, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1202–1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1173–1174; c) K. Yamamoto, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 157–163; d) K. Yamamoto, H. Sonobe, H. Matsubara, M. Sato, S. Okamoto, K. Kitaura, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 69–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 69–70; e) J. S. Siegel, T. J. Seiders, *Chem. Br.* **1995**, *313*–316.
- [11] a) A. Schuster, D. Kuck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1717–1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1699–1702; b) D. Kuck, T. Lindenthal, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1449–1460; c) D. Kuck, E. Neumann, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 151–164.
- [12] a) D. Kuck, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 409–425; b) D. Kuck, H. Bögge, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8107–8109; c) D. Kuck, R. A. Krause, D. Gestmann, F. Posteher, A. Schuster, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5247–5258; d) D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3472–3475.
- [13] a) D. Kuck, B. Paisdor, D. Gestmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1326–1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1251–1253; b) D. Kuck, A. Schuster, B. Paisdor, D. Gestmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, *1*, 721–732; c) D. Kuck, A. Schuster, D. Gestmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 609–610; d) D. Kuck, A. Schuster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1222–1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1192–1194.
- [14] Neuere Übersichten zu Centropolyindanen: a) „Carbon Rich Organic Compounds I“: D. Kuck, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *196*, 167–220; b) D. Kuck in *Advances in Theoretically Interesting Molecules*, Vol. 4 (Hrsg.: R. P. Thummel), JAI Press, Greenwich, London, **1998**, S. 81–155; c) D. Kuck, *Liebigs Ann.* **1997**, 1043–1057; d) D. Kuck, *Synlett* **1996**, 949–965.
- [15] Tribenzotriquinacen-Derivate können möglicherweise unter anderem als Bausteine für supramolekulare Aggregate eingesetzt werden.
- [16] a) A. Schuster, Dissertation, Universität Bielefeld, **1991**; b) R. Haag, B. Ohlhorst, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stahlke, A. Schuster, D. Kuck, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10474–10485.
- [17] J. Tellenbröker, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **1995**.
- [18] a) B. Kohne, K. Praefcke, T. Derz, T. Gondro, F. Frolov, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 627–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 650–651; b) B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 265.
- [19] B. Kohne, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 522–528.
- [20] E. Klingsberg, *Synthesis* **1972**, 29–30.
- [21] R. Adams, W. Reifschneider, A. Ferretti, *Org. Synth.* **1962**, *42*, 22–25.
- [22] K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 200–202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 177–179.
- [23] D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4772–4773.
- [24] M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4578–4593.
- [25] a) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React. (NY)* **1984**, *30*, 1–456; b) T. Sato, Y. Goto, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 1994–1995.
- [26] D. Kuck, A. Schuster, B. Ohlhorst, V. Sinnwell, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 626–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 595–597.
- [27] D. Kuck, A. Schuster, C. Fusco, M. Fiorentino, R. Curci, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2375–2381.
- [28] Für die neuen Verbindungen **5**, **8**, **9** und **11** liegen korrekte Elementaranalysen und/oder Feinmassenbestimmungen vor. Die Verbindung **16** neigt zum Einschluß von Lösungsmitteln.

Natrium-Salze des Bipyridin-Dianions: Polymer $[(bpy)^2-\{Na^+(dme)\}_2]_\infty$, Cluster $[(Na_8O)^{6+}Na_6^+(bpy)_6^{2-}(tmeda)_6]$ und Monomer $[(bpy)^2-\{Na^+(pmdta)\}_2]^{**}$

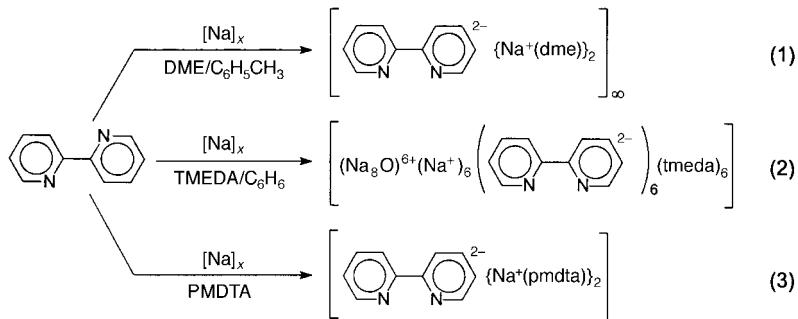
Hans Bock,* Jean-Marie Lehn,* Jochen Pauls, Sven Holl und Volker Krenzel

Professor Gottfried Huttner gewidmet

Polypyridine $H_4NC_5-(C_5NH_3)_n-C_5NH_4$ sind vorzügliche Chelatliganden für Metall-Kationen, und die entstehenden Komplexe eignen sich als Modellsubstanzen für das Studium der supramolekularen Selbsterkennung und der Ionenpaar-Aggregation zu Ketten, Leitern oder Netzwerken.^[1,2] Trotz der Vielzahl bekannter Metallkationen-Bipyridyl-Komplexe sind nach Recherche in der Cambridge Structural Database (Version 5.10) Strukturen von Alkalimetall-Salzen mit Bipyridin-Liganden noch unbekannt. Die Darstellung und Kristallisation von Kontaktionenpaaren mit dem hierfür bestgeeigneten Na^+ -Ion^[3] gelingt mit der für organische Verbindungen vielfach bewährten Reduktion in aprotischer Lösung an einem Natrium-Metallspiegel.^[3,4] Bei den Reaktionen (1)–(3) entstehen Kontaktionen-Multipel, deren Strukturen entscheidend von der Kationen-Solvatation durch das Lösungsmittel beeinflußt werden.^[5]

Aus Dimethoxyethan (DME) und Toluol kristallisiert ein Polymer [Reaktion (1)], aus *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) und Benzol ein neuartiger $(Na_4^{+}O^{2-})$ -Cluster [Reaktion (2)] und aus reinem Pentamethyldiethylenetriamin (PMDTA) ein monomeres Natrium-Salz des Bipyridin-Dianions [Reaktion (3)].

Das polymere Kontaktionentripel kristallisiert in tiefroten Plättchen, deren Strukturbestimmung^[6] in der Elementarzelle



[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. J. Pauls, Dipl.-Chem. S. Holl, Dipl.-Chem. V. Krenzel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Fax: (+49) 69-7982-9188

Prof. Dr. J.-M. Lehn
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
Institut le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 3-8841-1020

[**] Wechselwirkungen in Kristallen, 141. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 140. Mitteilung: H. Bock, Z. Havlas, D. Heß, C. Näther, *Angew. Chem.* **1998**, *109*, 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 502.

(Abbildung 1 A) zusätzlich zwei Toluolmoleküle ausweist. Die Natrium-Kationen der Ketten in y -Richtung (Abbildung 1 A und B) werden abwechselnd von einem Bipyridin-Dianion und zwei DME-Liganden verbrückt, und die Winkel $\text{Na}^+ \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{Na}^+$ betragen 165° .

Die Strukturbestimmung belegt, daß die Bipyridin-Dianionen planar (Torsionswinkel $\omega(\text{NC}-\text{CN}) = 0^\circ$) und ihre Stickstoffzentren *cis*-ständig angeordnet sind. Die Natriummetall-Reduktion von Bipyridin^[6,7] verkürzt die C-C-Verbindungsachse zwischen den Pyridin-Einheiten um 11 pm; die CN-Bindungen der Brücken-Kohlenstoffzentren sind um 9 pm und die CC-Bindungen in den Ringen um 5 pm verlängert. Die Ring-Innenwinkel an den Brücken-Kohlenstoffzentren werden um 6° gestaucht. Die Natrium-Kationen koordinieren jeweils an beide Stickstoffzentren sowie an die Brücken-Kohlenstoffzentren des Bipyridin-Dianions mit Abständen $\text{Na}^+ \cdots \text{N}$ von 237 sowie 240 pm und $\text{Na}^+ \cdots \text{C}$ von 287 pm. Zusätzliche Kontakte $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$ bestehen zu den beiden Sauerstoffzentren eines dme-Liganden und zwei weitere zu einem zweiten inversionssymmetrisch angeordneten (Abbildung 1 C). Die spiegelsymmetrisch an dasselbe Bipyridin-Dianion koordinierten Natrium-Kationen $\text{Na}^+ \cdots \text{Na}^+$ sind 332 pm voneinander entfernt und die Kontaktabstände $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$ zu dem zweiten dme Liganden betragen 374 pm.

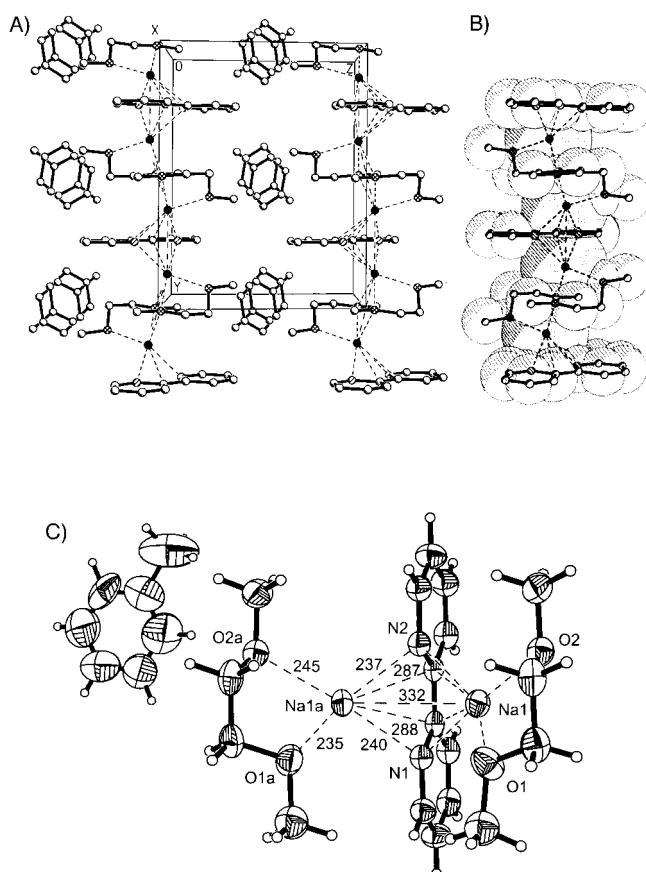


Abbildung 1. Kristallstruktur von $[(\text{bpy})^2-\text{[Na}^+(\text{dme})\text{]}_2]_n \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ bei 200 K: A) Elementarzelle (monoklin $P2_1/m$, $Z=2$) mit Packung in x -Richtung, B) Kalottenmodell des Polymerstranges und C) eines der Kettenglieder (50% thermische Ellipsoide) mit Numerierung der N-, O- und Na-Zentren sowie mit Na^+ -Kontaktabständen.

In Fortführung unserer Versuche zur Ionen-Aggregation^[8] gelang es, aus einer TMEDA/Benzol-Lösung unter optimierten Bedingungen einen neuartigen Na^+ -Cluster $[(\text{Na}_8\text{O}^{2-})_6\text{Na}^{12+}]$, lipophil umhüllt von je sechs Bipyridin-Dianionen und TMEDA-Liganden, in tiefroten Blöcken zu kristallisieren^[9] (Abbildung 2). Der inversionssymmetrische und von

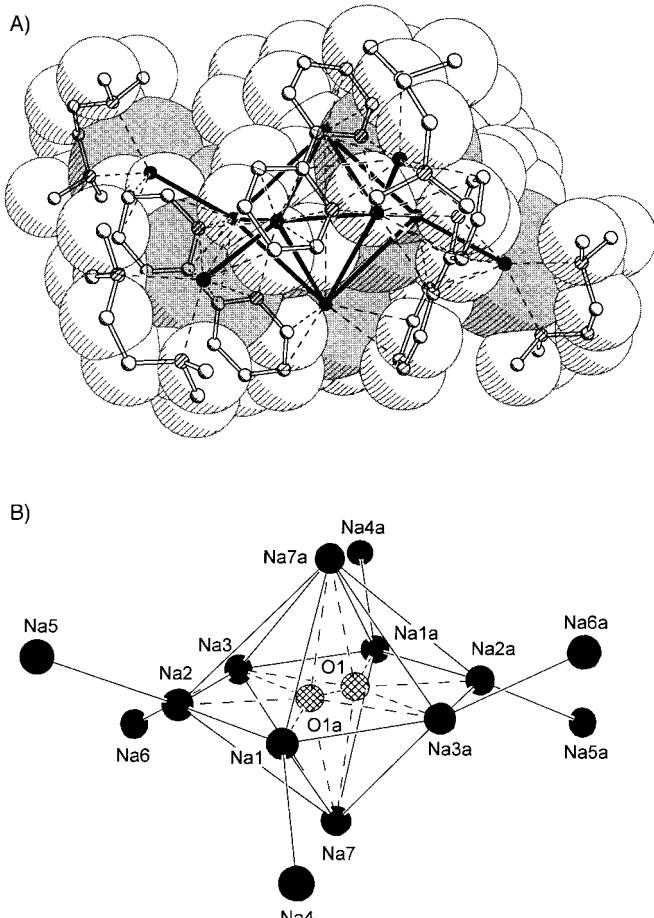


Abbildung 2. Kristallstruktur des lipophil umhüllten Natrium-Clusters $[(\text{Na}_8\text{O}^{2-})_6\text{Na}^{12+}(\text{bpy})_6^2-(\text{tmdea})_6] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ bei 150 K: A) Seitenansicht einer raumfüllenden Darstellung mit teilweise eingezeichnetem Komplexgerüst und B) Anordnung der Na^+ -Zentren und des fehlgeordneten O^{2-} -Anions im Clusterkern.

sechs Bipyridin-Dianionen sowie sechs tmdea-Liganden umhüllte Na_{14} -Cluster besteht aus einer hexagonalen Bipyramide von Na^+ -Ionen, in deren Inneren sich ein fehlgeordnetes O^{2-} -Anion befindet (Abbildung 2B), welches die Ladungsbilanz aus 14 Natrium-Kationen und nur sechs Bipyridin-Dianionen ausgleicht. Im Kristall sind die Cluster entsprechend der triklinen Gittersymmetrie in die drei Richtungen der Elementarzelle gestapelt, und jeweils acht Cluster bilden einen Spat mit vier rautenförmig eingeschlossenen Benzolmolekülen.

Im Cluster umgeben die sechs äquatorialen Kationen (Abbildung 2B: Na1 - Na3) das fehlgeordnete Sauerstoff-Dianion in einer schwach ausgeprägten Sesselkonformation mit Torsionswinkeln von etwa 8° . Die Abstände $\text{Na}^+ \cdots \text{O}^{2-}$ zu den drei verschiedenartigen äquatorialen Kationen betragen 257 bis 277 pm, und die zu den axialen Kationen von 290 sowie 296 pm sind (trotz der durch die Fehlordnung des O^{2-} -

Anions verringerten Meßgenauigkeit) signifikant länger. Die Kontaktabstände $\text{Na}^+ \cdots \text{Na}^+$ variieren über einen weiten Bereich: Im äquatorialen Ring betragen sie 296 bis 306 pm und die zu den axialen Natrium-Kationen 392 bis 422 pm; letztere sind um 13 pm aus der zentralen Lage über dem Ring ausgelenkt. An jedem der äquatorialen Na^+ -Zentren ist ein weiteres Natrium-Kation koordiniert, dessen Position abwechselnd oberhalb und unterhalb der Ausgleichsebene des Na_6^+ -Sechsringes liegt. Die Winkel zwischen dieser Ebene und den nach außen weisenden Kationen-Kontakten betragen 118° bis 120° . Jeweils zwei Zentren $\text{Na}^+ \cdots \text{Na}^+$ werden von einem Bipyridin-Dianion überbrückt; die zugehörigen Kontaktabstände betragen: $\text{Na}^+ \cdots \text{Na}^+$ von 312 bis 316 pm, $\text{Na}^+ \cdots \text{N}$ von 236 bis 254 pm und $\text{Na}^+ \cdots \text{C}$ von 276 bis 290 sowie 313 pm. Die angenähert planaren Pyridinringe der Bipyridin-Dianionen sind zwischen 5 und 8° um die zentrale CC-Achse gegeneinander verdrillt. Die außen liegenden Na^+ -Ionen werden zusätzlich durch je ein TMEDA-Molekül mit Kontaktabständen $\text{Na}^+ \cdots \text{N}$ zwischen 247 und 269 pm solvatisiert.

Die Kristallisation des monomeren Kontaktionentripels $[(\text{bpy})^2\text{Na}^+(\text{pmdta})_2]$ gelingt aus dem stärker Na^+ -solvatisierenden PMDTA.^[10] Die Strukturbestimmung der tiefroten Blöcke [10] ergibt eine monokline Elementarzelle mit vier durch Solvensumhüllung voneinander getrennten Komplexen, die im Kristall in Schichten gepackt sind (Abbildung 3 A).^[10]

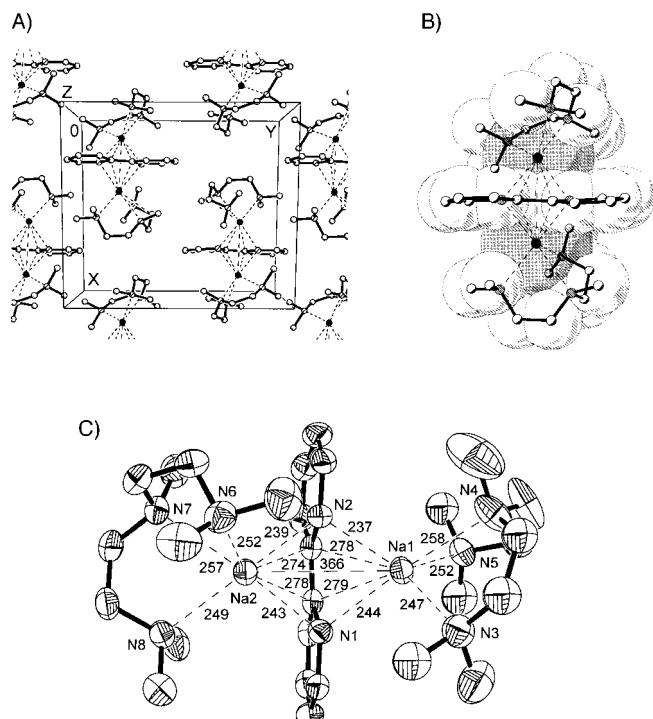
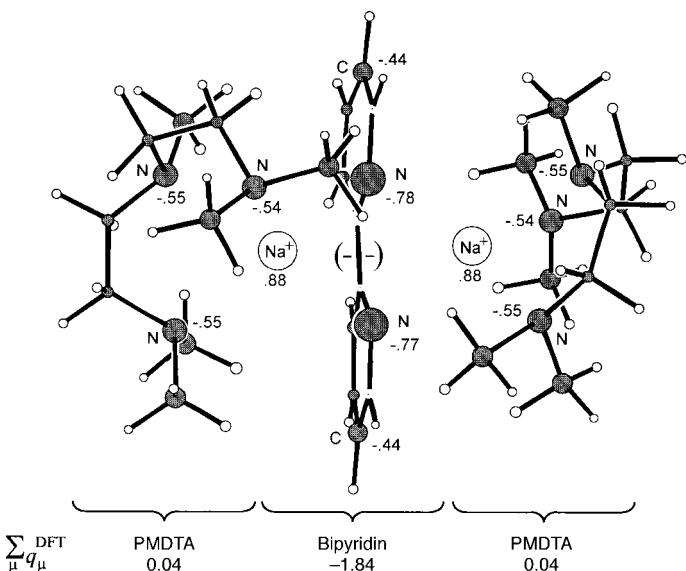


Abbildung 3. Kristallstruktur von $[(\text{bpy})^2\text{Na}^+(\text{pmdta})_2]$ bei 200 K: A) Elementarzelle (monoklin $P2_1/c$, $Z=4$) mit Packung in y -Richtung, B) raumfüllende Darstellung des Komplexes und C) Seitenansicht (50% thermische Ellipsoide) mit Numerierung der N- und Na-Zentren sowie mit Na^+ -Kontaktabständen.

Die beiden Natrium-Ionen koordinieren wie im Polymer (siehe Abbildung 1C) spiegelsymmetrisch an die beiden Stickstoffzentren und die Brücken-Kohlenstoffzentren des

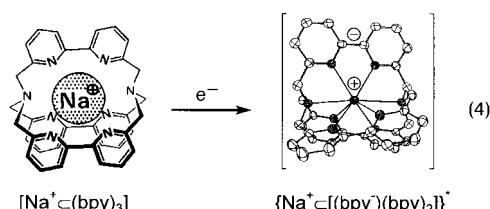
Bipyridin-Dianions (Abbildung 3 C). Die Abstände $\text{Na}^+ \cdots \text{N}$ betragen beidseits 237 und 244 pm sowie 239 und 243 pm, die Abstände $\text{Na}^+ \cdots \text{C}$ beidseits 278 und 279 pm sowie 274 und 278 pm und der Abstand $\text{Na}^+ \cdots \text{Na}^+$ 366 pm. Das Bipyridin-Dianion ist infolge geringer Verzerrung der beiden Pyridylringe mit einem Torsionswinkel $\omega(\text{NC-CN}) = 3^\circ$ um seine C-C-Achse verdrillt und die Ring-C-Zentren 2 sowie 5 zwischen 2° bis 6° aus der Ausgleichsebene gedreht. Die restlichen Bindungslängen und Bindungswinkel entsprechen denen im Polymer (Abbildung 1) einschließlich der um 11 pm verkürzten CC-Bindung zwischen den beiden Pyridylringen und den um 9 pm verlängerten CN-Bindungslängen. Die Koordination der Natrium-Kationen wird durch Solvatation von den Stickstoff-Zentren je eines pmdta-Liganden vervollständigt, die Kontaktabstände $\text{Na}^+ \cdots \text{N}$ betragen zwischen 247 und 258 pm (Abbildung 3 C).

Die Ladungsdichteverteilung im Komplex $[(\text{bpy})^2\text{Na}^+(\text{pmdta})_2]$ ist in einer Dichtefunktional-Berechnung (B3LYP; Basisatz 6-31G*)^[11] durch „Natural Bond Orbital“-Analyse angenähert worden (Schema 1). Danach sollten die negativen



Schema 1.

Ladungen weitgehend im Bipyridin-Dianion delokalisiert und die positiven in den Na^+ -Ionen^[12] lokalisiert sein. Im Gegensatz zu Komplexen von π -Kohlenwasserstoff-Anionen^[3,4] koordinieren im vorliegenden Ionentriplett die Kationen nahezu ausschließlich an die Stickstoffzentren des Dianions und der PMDTA-Liganden. Eine vergleichbare Anordnung ist bereits im „Natrium-Kryptatium“^[13] gefunden worden, dem bei Elektroreduktion von Natrium-tris(bipyridyl)cryptat an einer Platin-Kathode kristallisierenden Bipyridin-Radikal-anion-Salz [Reaktion (4)].



Die Kontaktabstände $\text{Na}^+ \cdots \text{N}$ zu den verschiedenartigen Bipyridin-Liganden betragen zur Radikal-anion-Brücke nur 259 pm und sind zu den beiden neutralen Bipyridin-Einheiten mit 278 pm nahezu 20 pm länger.^[13]

Die verschiedenartigen Natrium-Salze des Bipyridin-Dianions, die je nach Natrium-Solvatation in Polyethern oder Polyaminen als Ketten-Polymer (Abbildung 1), als Na_4^+ -Cluster (Abbildung 2) oder als monomeres Kontaktionen-tripel (Abbildung 3) kristallisieren, belegen zusammen mit dem Tris(bipyridin)cryptat-Radikal-anion die Eignung von Bipyridin als Modell-Ligand in Studien zur lösungsmittelabhängigen Selbstaggregation. Bei der Kristallzüchtung ist von besonderem Vorteil, daß sich die zweifache Reduktion von Bipyridin am Alkalimetall-Spiegel in einem vorgegebenen (Test-)lösungsmittel an einer braun-violetten Lösungsfarbe erkennen läßt. Die Untersuchungen werden daher vor allem mit längeren Polypyridinen fortgesetzt.^[14]

Eingegangen am 22. Mai 1998 [Z11889]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 952–955

Stichwörter: Bipyridin · Dianionen · Natrium · Reduktionen · Strukturaufklärung

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] Vgl. 1997er Veröffentlichungen: a) P. N. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1978; b) D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. S. Hanan, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1842; c) G. S. Hanan, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1845 und die jeweils gegebenen Hinweise auf vorangegangene Arbeiten.
- [3] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550
- [4] Neuere Veröffentlichungen: a) H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1997**, *108*, 650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 638; b) H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1996**, *107*, 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 631 und die jeweils gegebenen Hinweise auf vorangegangene Arbeiten.
- [5] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 857.
- [6] Darstellung und Einkristallzüchtung von $[(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^2)^-](\text{Na}^+(\text{dme}))_{2\infty} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$: 200 mg (8.7 mmol) frisch geschnittenes Natrium werden in eine bei 10^{-3} mbar ausgeheizte Schlenk-Falle eingewogen und bei 10^{-6} mbar zu einem Metallspiegel verdampft. Unter Argon werden 78 mg (0.5 mmol) getrocknetes 2,2'-Bipyridin eingetragen und 10 mL Toluol sowie 5 mL Dimethoxyethan aufpipettiert. Die Schlenk-Falle wird in Schräglage so befestigt, daß die Bipyridin-Lösung stets Kontakt mit dem Metallspiegel hat. Aus der violett-braunen Lösung wachsen innerhalb von 3 d tiefrote, luftempfindliche Plättchen. Kristallstrukturbestimmung: Tiefrote Plättchen $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ ($M_r = 474.54$), $a = 865.0(1)$, $b = 1386.2(1)$, $c = 1077.2(2)$ pm, $\beta = 95.22(3)$ °, $V = 1286.3(3) \times 10^6$ pm 3 ($T = 200$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1.225$ g cm $^{-3}$, monoklin, $P2_1/m$ (Nr. 11), $Z = 2$, Siemens-P4-Vierkristalldiffraktometer, Mo_{Ka} -Strahlung, $\mu = 0.11$ mm $^{-1}$, 3090 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 2355 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0237$), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 198 Parameter, $w = 1/[o^2(F_o^2) + (0.0690P)^2 + 0.4713P]$, R für 1647 $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0492$, wR_2 für alle 2355

Daten = 0.1383, GOOF = 1.034, Restelektronendichte 0.39/–0.22 e Å $^{-3}$. N- und O-Zentren sowie nicht fehlgeordnete C-Zentren mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, fehlgeordnetes C-Zentrum mit isotropem Auslenkungsparameter verfeinert, Wasserstoffzentren geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}(\text{H})} = 1.2 \times U_{\text{eq}(\text{C})}(\text{CH}/\text{CH}_2)$]; [$U_{\text{iso}(\text{H})} = 1.5 \times U_{\text{eq}(\text{C})}(\text{CH}_3)$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die freie Verfeinerung der Kohlenstoffe des um eine zweizählige Achse fehlgeordneten Toluols führte nicht zu einer chemisch sinnvollen Zentren-Anordnung und daher wurde eine planare Struktur mit gleichen C-C-Abständen im Phenylring und einem C-C(Me)-Abstand von 149 pm vorgegeben. Eine Methylgruppe des dme-Liganden ist auf zwei Positionen ungeordnet, welche zu 71 % und 29 % besetzt sind.^[10b]

- [7] Vgl. M. H. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, P. G. Bradley, N. Kress, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4945.
- [8] Veröffentlichungen der Frankfurter Gruppe über lipophil umhüllte Polionen-Aggregate:
a) $[(\text{Ba}^{2+})_6(\text{Li}^+)_3(\text{O}^{2-})_2]^{11+}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_{11}(\text{OC}_4\text{H}_8)_3$: H. Bock, T. Hauck, C. Näther, N. Rösch, M. Staufer, O. D. Häberlein, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1353;
b) $[(\text{OP}_2\text{N}^- \text{PONA}^+)_6(\text{C}_{144}\text{H}_{20}\text{O}_{24})]$: H. Bock, H. Schödel, Z. Havlas, E. Herrmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1355; c) $[(\text{Li}^+)_6(\text{NH}_3)_2(\text{O}^-)_6](\text{C}_{88}\text{H}_{110}\text{O}_2)$: H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9367; d) $[(\text{K}^+)_6(\text{O}_{12}^{6-})](\text{C}_{102}\text{H}_{80}\text{N}_6)$: H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7855; e) $[(\text{Al}^{2+})_2(\text{Li}^+)_4(\text{O}_{18}^{8-})](\text{C}_{36}\text{H}_{44})$: H. Bock, R. Beck, Z. Havlas, H. Schödel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, im Druck.
- [9] Darstellung und Einkristallzüchtung von $[(\text{Na}_8\text{O})^{6+}\text{Na}_6^+(\text{bpy})_6^{2-} \cdot (\text{tmeda})_6] \cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$: 224 mg (9.74 mmol) frisch geschnittenes Natrium werden in eine bei 10^{-3} mbar ausgeheizte Schlenk-Falle eingewogen und bei 10^{-6} mbar zu einem Metallspiegel verdampft. Unter Argon werden 78 mg (0.5 mmol) 2,2'-Bipyridin eingetragen und 3.3 mL TMEDA sowie 10 mL Benzol aufpipettiert. Die Schlenk-Falle wird in Schräglage so befestigt, daß die Bipyridin-Lösung stets Kontakt mit dem Metallspiegel hat. Aus der violett-braunen Lösung wachsen nach 21 d schwarze, luftempfindliche Blöcke. Kristallstrukturbestimmung: Schwarze Blöcke $[(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)_6 \cdot \text{O} \cdot 2\text{Na}] \cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$ ($M_r = 2284.64$), $a = 1427.8(2)$, $b = 1442.3(3)$, $c = 1667.1(2)$ pm, $\alpha = 90.74(2)$, $\beta = 111.97(1)$, $\gamma = 92.03(2)$ °, $V = 3180.5(9) \times 10^6$ pm 3 ($T = 150$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1.193$ g cm $^{-3}$, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 1$, Siemens-P4-Vierkristalldiffraktometer, Mo_{Ka} -Strahlung, $\mu = 0.114$ mm $^{-1}$, 12552 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 11096 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0274$), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Atomformfaktoren für O^{2-} aus: P. Azavant, A. Lichanot, *Acta Crystallogr. A* **1993**, *49*, 91, Basissatz B, sonstige aus: *International Tables*, **1992**, Vol. C, Tabelle 6.1.1.4., Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 721 Parameter, $w = 1/[o^2(F_o^2) + (0.0525P)^2 + 2.8532P]$, R für 6930 $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0568$, wR_2 für alle 11096 Daten = 0.1509, GOOF = 1.014, Restelektronendichte 0.42/–0.28 e Å $^{-3}$. N- und Na- sowie nicht fehlgeordnete C-Zentren mit anisotropen Auslenkungsparametern, fehlgeordnete C-Zentren und O-Zentrum mit isotropen Auslenkungsparametern und Wasserstoffzentren geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}(\text{H})} = 1.2 \times U_{\text{eq}(\text{C})}(\text{CH}/\text{CH}_2)$]; [$U_{\text{iso}(\text{H})} = 1.5 \times U_{\text{eq}(\text{C})}(\text{CH}_3)$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Benzol-Moleküle deuten auf eine Rotations-Fehlordnung in der Bindungsebene hin, welche jedoch nicht verfeinert werden konnte. Die Kohlenstoffzentren C60 und C61 einer Dimethylamino-Gruppe sind auf zwei Lagen mit Besetzungen von 45 % und 55 %, das zentrale Sauerstoffzentrum auf zwei Lagen mit Besetzungen von 28 % und 71 % ungeordnet. Das Sauerstoffzentrum wurde als Dianion verfeinert und wegen Ladungsneutralität Na7 als Kation. Die deutlich unterschiedlichen isotropen Auslenkungsparameter der O-Splittagen weisen, zusammen mit Restelektronendichten innerhalb des Clusters, auf eine diffuse Fehlordnung des Sauerstoffes hin, welche durch ein einfaches Split-Modell nicht zuverlässig erfaßt wird.^[10b]
- [10] a) Darstellung und Einkristallzüchtung von $[(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^2)^-](\text{Na}^+(\text{pmdta}))_2$: 189 mg (8.2 mmol) frisch geschnittenes Natrium werden in eine bei 10^{-3} mbar ausgeheizte Schlenk-Falle eingewogen und bei 10^{-6} mbar zu einem Metallspiegel verdampft. Unter Argon werden

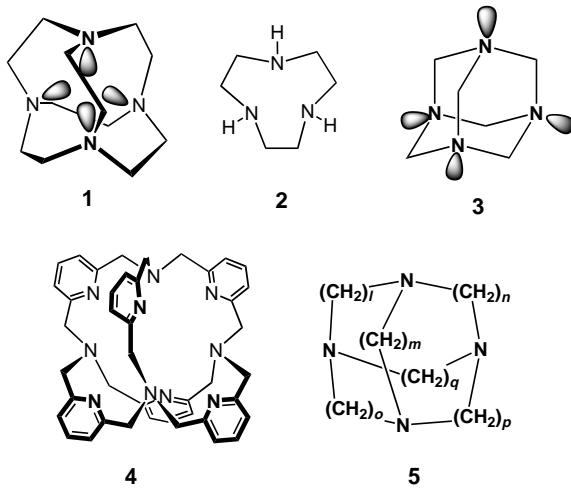
52 mg (0.33 mmol) getrocknetes 2,2'-Bipyridin eingetragen und 5 mL PMDTA aufpipettiert. Die Schlenk-Falle wird in Schräglage so befestigt, daß die Bipyridin-Lösung stets Kontakt mit dem Metallspiegel hat. Aus der violett-braunen Lösung wachsen innerhalb von 3 d tiefrote, luftempfindliche Blöcke. Kristallstrukturbestimmung: Tiefforte Blöcke $C_{10}H_8N_2Na_2 \cdot 2C_9H_{23}N_3$ ($M_r = 548.77$), $a = 1322.7(2)$, $b = 1427.6(2)$, $c = 1803.2(2)$ pm, $\beta = 105.380(8)^\circ$, $V = 3283.0(8) \times 10^6$ pm 3 ($T = 200$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1.110$ g cm $^{-3}$, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\mu = 0.091$ mm $^{-1}$, 6376 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, davon 5103 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0289$). Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 342 Parameter, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0634P)^2 + 2.8032P]$, R für 3120 $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0592$, wR_2 für alle 5103 Daten = 0.1625, GOOF = 1.008, Restelektronendichte 0.33/−0.25 e Å $^{-3}$. N- und Na-Zentren sowie nicht fehlgeordnete C-Zentren werden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, fehlgeordnete C-Zentren mit isotropen Auslenkungsparametern und Wasserstoffzentren geometrisch ideal positioniert mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}(H)} = 1.2 \times U_{\text{eq}(C)}(\text{CH}/\text{CH}_2)$]; [$U_{\text{iso}(H)} = 1.5 \times U_{\text{eq}(C)}(\text{CH}_3)$] nach dem Reitermodell verfeinert. In einem der beiden PMDTA-Moleküle sind mehrere Kohlenstoffzentren über zwei Positionen ungeordnet, welche Besetzungen zwischen mindestens 30 % und 70 % aufweisen. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101832 ([$(C_{10}H_8N_2^2)^{-} \cdot Na^+(dme)\rangle_2 \cdot C_7H_8$]), CCDC-101842 ([$(C_{10}H_8N_2Na_2 \cdot C_6H_{16}N_2)_6 \cdot O \cdot 2Na^+ \cdot 4C_2H_6$]) und CCDC-101833 [$(C_{10}H_8N_2^2)^{-} \cdot Na^+ \cdot (pmdta)\rangle_2$]“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [11] Die Dichtefunktional-Berechnungen erfolgten ausgehend von den experimentellen Strukturdaten^[10] mit dem Programm Gaussian 94 (Revision E.2, Autoren: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1995). Zur Methode Density Functional Theory B3LYP vgl. a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785; c) B. Miehlich, A. Sariu, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200. Die Berechnungen mit 6–31G* Basissätzen (W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257; M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 76, 163) sind ausgehend von den Strukturkoordinaten der Verbindung^[10] auf dem Rechner „Biturbo“ (Dual Intel-Pentium II PC) des Arbeitskreises durchgeführt worden.
- [12] Die Annahme teilweise solvensgetrennter Ionentripel [$M_{\text{solv}}^+ \cdot (\text{bpy})^{2-} \cdot [M_{\text{solv}}^+]$] (S. Herzog, R. Taube, *Z. Chem.* **1962**, 2, 208) trifft somit auf kristallisierte Salze nicht zu.
- [13] L. Echegoyen, A. DeCian, J. Fischer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 838.
- [14] J.-M. Lehn, P. N. W. Baxter, und G. Hanan (Universität Straßburg) sowie H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, S. Holl und V. Krenzel (Universität Frankfurt), unveröffentlichte Ergebnisse.

Das Proton-Cryptat von Hexaethylentetramin^{**}

Yuji Miyahara,* Yurika Tanaka, Kiichi Amimoto, Takamitsu Akazawa, Tsutomu Sakuragi, Haruhito Kobayashi, Kazuomi Kubota, Masahiko Suenaga, Hiroyuki Koyama und Takahiko Inazu*

Hochsymmetrische Moleküle waren seit jeher faszinierende Ziele für synthetisch arbeitende Chemiker.^[1] Hexaethylentetramin **1** ist unser Ziel, seit 1,4,7-Triazacyclonanon **2** erstmals in unserem Labor hergestellt wurde;^[2] dies jedoch nicht nur aufgrund seiner Schönheit als *T*-symmetrisches Molekül, sondern auch, da man infolge der Ansammlung der vier freien Elektronenpaare des Stickstoffatoms im Zentrum des kleinen Käfigs eine außergewöhnlich hohe Elektronendichte im molekularen Hohlraum erwartete. Letzteres unterscheidet sich stark von dem wohlbekannten Hexamethylentetramin **3**, in dem die freien Elektronenpaare in der *T*_d-symmetrischen Adamantan-Struktur nach außen gerichtet sind.



Während sich **3** durch bloßes Mischen von Ammoniak und Formalin auf einfache Weise bildet, blieben unsere Versuche, **1** herzustellen, aufgrund seiner bedeutenden Spannung^[3] und der Schwäche der C-N-Bindungen viele Jahre erfolglos. Obwohl ein Hohlraum mit hoher Elektronendichte in **4**,^[4] welches ebenfalls *T*-symmetrisch ist, verwirklicht werden

[*] Dr. Y. Miyahara, Prof. Dr. T. Inazu, Y. Tanaka, K. Amimoto, T. Akazawa, T. Sakuragi, H. Kobayashi, K. Kubota, Dr. M. Suenaga, Prof. Dr. H. Koyama
Department of Chemistry, Faculty of Science
Kyushu University
6-10-1 Hakozaki, Higashiku, Fukuoka 812-8581 (Japan)
Fax: (+81) 92-642-2607
E-mail: miyahsc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for COE-Research „Design and Control of Advanced Molecular Assembly Systems“ vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur (Nr. 08CE2005) unterstützt und z.T. auf dem 27th Symposium on Structural Organic Chemistry an der Osaka Prefecture University (Oktober 1997) vorgestellt. Wir danken Dr. M. Shiro von den Röntgenforschungslabors der Rigaku Corporation für die Aufnahme der Röntgenstrukturdaten von $H^+@1 \cdot Br^-$.