

Templatgesteuerte Anordnung von Metallaggregaten durch Imino-Carboxylat-Liganden**

Dan M. J. Doble, Colin H. Benison, Alexander J. Blake, Dieter Fenske, Matthew S. Jackson, Richard D. Kay, Wan-Sheung Li und Martin Schröder*

Die Aggregation weicher Metallatome zu Clustern mit vorwiegend kovalenten Bindungen ist seit vielen Jahren bekannt,^[1-3] und die strukturellen Eigenschaften der Cluster sowie ihre Bindungssituationen werden durch anerkannte Theorien untermauert. Als Beispiele hierfür lassen sich mehrkernige Komplexe wie Ru- oder Os-Carbonylcluster^[2] oder auch Au-Cluster^[3] nennen. Dagegen neigen harte Metallionen nicht in dieser Form zur Bildung von Metall-Metall-Bindungen, sondern benötigen in der Regel verbrückende Liganden (Carboxylat,^[4] Oxid^[5] oder Hydroxid^[5]) zur Aggregation. Durch den Einsatz solcher Liganden ist es gelungen, in Eintopfreaktionen mitunter erstaunlich große Cluster zu synthetisieren, die zudem häufig interessante magnetische oder elektronische Eigenschaften aufweisen.^[4, 5] Es ist jedoch sehr schwierig, die Geometrie solcher Verbindungen zu verstehen, da einerseits die Liganden auf unterschiedliche Weise an die Metallzentren koordinieren können und sich andererseits die Koordinationsgeometrien der Metallzentren selbst oft nicht vorhersagen lassen. Die Entwicklungen im Bereich der Selbstorganisation haben in jüngster Zeit gezeigt, daß es möglich ist, in Templatsynthesen mit geeigneten Anionen^[6] oder Kationen^[7] Metall-Liganden-Netzwerke aufzubauen. Wir haben nun versucht, die vier äquatorialen Positionen eines potentiell oktaedrisch koordinierten Metallions M^{II} ($M^{II} = Ni^{II}$, Mn^{II}) mit Hilfe des vierzähligen Liganden $(L)^{2-}$ ^[8] zu chelatisieren, um über die beiden freien axialen Koordinationsstellen Wechselwirkungen zu den Carboxylat-Sauerstoffdonoren und somit Aggregation zu ermöglichen.^[9] Damit kommen jeder planaren $[M(L)]$ -Gruppe zwei gegenüberliegende Acceptorpositionen zur Bildung einer 180° -Verknüpfung sowie zwei Carboxylat-Donorzentren zur Bildung von 90° -Verknüpfungen zu solchen Acceptorpositionen an benachbarten M^{II} -Zentren zu.

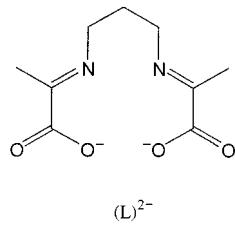
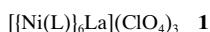


Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die $[Ni(L)]$ -Einheiten sind in unterschiedlichen Farben dargestellt. Das eingelagerte La^{III} -Ion ist als schwarze Kugel dargestellt und seine ikosaedrische Umgebung durch gepunktete Linien verdeutlicht. Auf die Abbildung von ClO_4^- -Ionen und Wasserstoffatomen wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Läßt man Methanol-Lösungen von $[Ni(L)]^{[10a]}$ und $La(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ langsam ineinander diffundieren, so erhält man braune, stäbchenförmige Kristalle der Verbindung **1**. Durch eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung^[11]



wurde ein höchst ungewöhnlicher,^[12] siebenkerniger $[Ni(L)]_6La^{3+}$ -Cluster identifiziert (Abbildung 1), in dem La^{III} das Zentrum eines oktaedrischen $[Ni(L)]_6$ -Käfigs einnimmt.

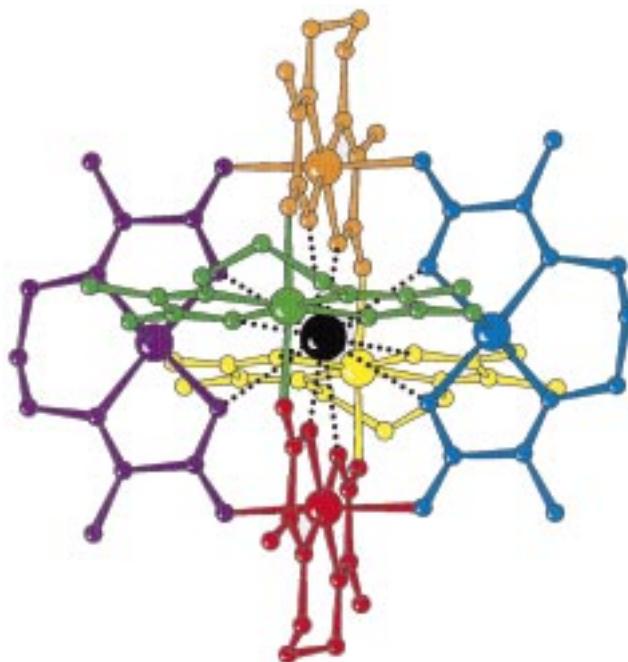


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die $[Ni(L)]$ -Einheiten sind in unterschiedlichen Farben dargestellt. Das eingelagerte La^{III} -Ion ist als schwarze Kugel dargestellt und seine ikosaedrische Umgebung durch gepunktete Linien verdeutlicht. Auf die Abbildung von ClO_4^- -Ionen und Wasserstoffatomen wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Weiterhin wird es ikosaedrisch von zwölf Carboxylatgruppen (je zwei von jeder $[Ni(L)]$ -Einheit) koordiniert ($La-O$ 2.665(5), 2.710(5) Å). Das La^{III} -Ion liegt auf einer kristallographischen $\bar{3}$ -Achse, so daß alle sechs $[Ni(L)]$ -Gruppen äquivalent sind. Die oktaedrisch koordinierten Ni^{II} -Zentren binden in äquatorialer Stellung an $(L)^{2-}$ ($Ni-O$ 1.997(5), 2.002(5); $Ni-N$ 1.976(6), 1.997(5) Å). Beide axialen Positionen werden von den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen zweier benachbarter $[Ni(L)]$ -Komplexe besetzt ($Ni-O$ 2.122(6), 2.160(5) Å). Somit ist jede $[Ni(L)]$ -Einheit derart mit vier weiteren verknüpft, daß alle sechs Ni^{II} -Ionen die Ecken eines nahezu perfekten, durch La^{III} zentrierten Oktaeders einnehmen (Abbildung 2 a).

Bei der Kristallisation von $[Ni(L)]$ aus $MeOH/Et_2O$ in Gegenwart von $NaClO_4$ hingegen fallen violette Kristalle der Verbindung **2** an. Diese enthält einen neuartigen Ni_9Na_4 -Cluster, in dem vier Na^+ -Ionen in einem neunkernigen

[*] Prof. Dr. M. Schröder, D. M. J. Doble, C. H. Benison, Dr. A. J. Blake, M. S. Jackson, R. D. Kay, Dr. W.-S. Li
School of Chemistry
The University of Nottingham
University Park, Nottingham, NG72RD (Großbritannien)
Fax: (+44) 115-951-3563
E-mail: m.schroder@nott.ac.uk

Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien), Nycomed-Amersham (D.M.J.D.) und der University of Nottingham gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

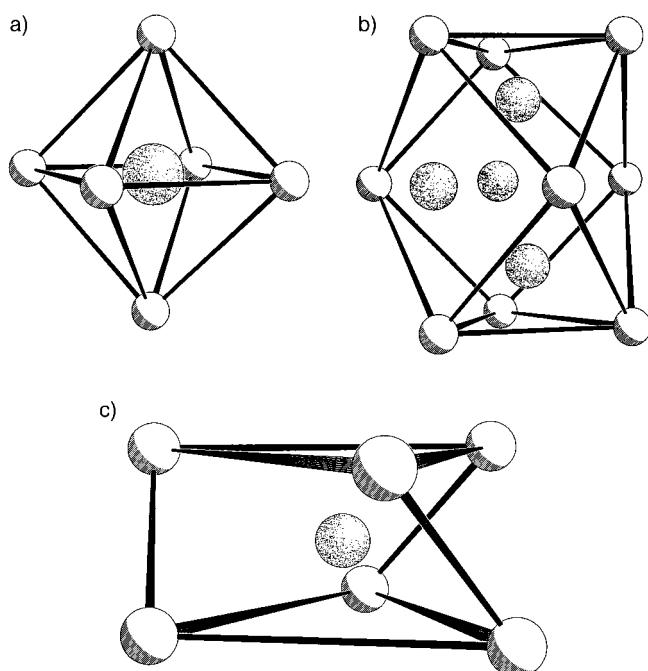


Abbildung 2. Die durch benachbarte $[M(L)]$ -Komplexeinheiten gebildeten Polyeder in a) **1**, b) **2** und c) **3**. Eingelagerte Atome sind als gepunktete Kugeln dargestellt.

$[\{Ni(L)\}_6]$ -Käfig^[11] eingeschlossen vorliegen (Abbildung 3). Die betreffenden $[Ni(L)]$ -Einheiten sind so angeordnet, daß sich angenähert eine (nichtkristallographische) dreizählige Achse ergibt. Wie in **1** sind auch hier alle Ni^{II} -Zentren oktaedrisch umgeben, wobei wieder die äquatorialen Koor-

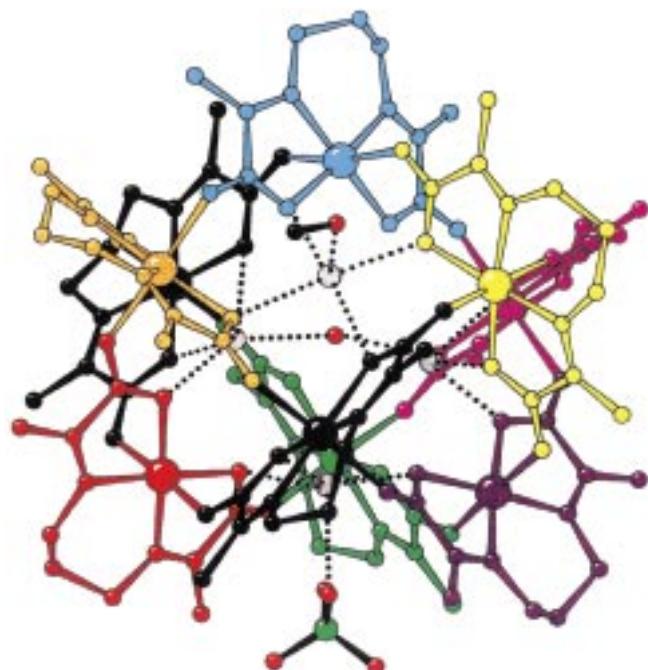
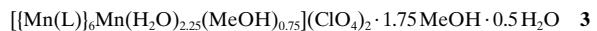


Abbildung 3. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Die $[Ni(L)]$ -Einheiten sind in unterschiedlichen Farben dargestellt. Die eingelagerten Na^+ -Ionen werden als graue Kugeln dargestellt und ihre Koordinationssphäre durch gepunktete Linien verdeutlicht. Auf die Abbildung von Wasserstoffatomen, nichtkoordinierenden ClO_4^- -Ionen und Lösungsmittelmolekülen wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

dinationsstellen von $(L)^{2-}$ ($Ni-O$ 2.010(3)–2.077(3), $Ni-N$ 1.996(3)–2.054(3) Å) und die axialen Positionen von Carboxylat-Sauerstoffatomen benachbarter Komplexe ($Ni-O$ 2.051(3)–2.134(3) Å) besetzt werden. Die Ni^{II} -Zentren sind in Form eines dreifach überdachten trigonalen Prismas angeordnet. Strenggenommen führt die Verknüpfung nächster benachbarter Ni^{II} -Zentren jedoch zur Bildung eines Polyeders aus drei Vierecks- und acht Dreiecksflächen, in dem jede $[Ni(L)]$ -Einheit mit vier weiteren $[Ni(L)]$ -Einheiten verknüpft ist (Abbildung 2b). Sämtliche Carboxylat-Sauerstoffatome sind zum Käfiginnern hin ausgerichtet und umschließen so den Kern aus vier Na^+ -Ionen ($Na-O$ 2.265(3)–2.459(3) Å). Zwei dieser Kationen sind fünffach, die beiden anderen vierfach koordiniert. Im Inneren des Na_4 -Kerns befindet sich ein Wassermolekül ($Na-O$ 2.392(3)–2.404(4) Å). Ein ClO_4^- -Ion und ein MeOH-Molekül koordinieren durch zwei Vierecksflächen des $[\{Ni(L)\}_9]$ -Käfigs hindurch an das Na_4 -Fragment ($Na-O(ClO_4^-)$ 2.607(6)–2.774(8), $Na-O(MeOH)$ 2.367(4) Å). Unseres Wissens ist das Kation von **2** der erste käfigartige Komplex, der um ein Templat aus vier Metallzentren herum angeordnet ist.

Aus der Tatsache, daß sich $[Ni(L)]$ -Einheiten in Gegenwart von $La(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ oktaedrisch, beim Einsatz von $NaClO_4$ jedoch in Form eines dreifach überkappten prismatischen Käfigs zusammenschließen, läßt sich folgern, daß die Unterschiede bei der Aggregation vom Templateffekt der eingelagerten Metallionen hervorgerufen werden; Anion und Lösungsmittel waren in beiden Fällen die gleichen. Ähnliches beschrieben Saalfrank und Mitarbeiter, die über den Templateffekt von Alkalimetallionen bei der Synthese von $[Fe(\text{triethanolamin})]$ -Komplexen berichteten.^[7a] Hierbei führte der Einsatz von Na^+ -Ionen zur Bildung eines Käfigs aus sechs Baugruppen, während sich in Gegenwart des größeren Cs^+ -Ions acht $[Fe(\text{triethanolamin})]$ -Einheiten aneinanderlagerten. Dagegen bilden $[Ni(L)]$ -Fragmente mit Na^+ größere Aggregate als mit dem größeren La^{III} -Ion als Templat. Vermutlich ordnen sich die $[Ni(L)]$ -Einheiten stets so an, daß der gebildete Hohlraum optimal auf den Ionenradius des einzuschließenden Metallions abgestimmt ist. Während nun ein La^{III} -Ion gut in die Oktaederlücke des $[\{Ni(L)\}_6]$ -Oktaeders paßt, ist dieser starre Hohlraum zu groß für ein einzelnes Na^+ -Ion und zu klein für zwei solche Ionen. Daher lagern sich die $[Ni(L)]$ -Komplexe zu dem größeren, neunkernigen Käfig zusammen, der vier Na^+ -Ionen einschließen kann.

In Gegenwart von $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ entsteht aus $[Mn(L)]$ ^[10b] in MeOH/Et₂O die Verbindung **3** in Form farbloser, würfelförmiger Kristalle. Durch eine Einkristall-



Röntgenstrukturuntersuchung^[11] läßt sich ein neuer, siebenkerniger $[\{Mn(L)\}_6Mn]^{2+}$ -Cluster identifizieren, der auf einer kristallographischen dreizähligen Achse liegt (Abbildung 4). Alle sieben Mn^{II} -Zentren weisen eine angenähert oktaedrische Koordinationsgeometrie auf. Sechs äußere Mn^{II} -Ionen binden in der Äquatorialebene an $(L)^{2-}$ ($Mn-O$ 2.163(9)–2.200(9), $Mn-N$ 2.220(12)–2.269(12) Å), das innere Mn^{II} -Ion wird von sechs Carboxylat-Sauerstoffatomen der um-

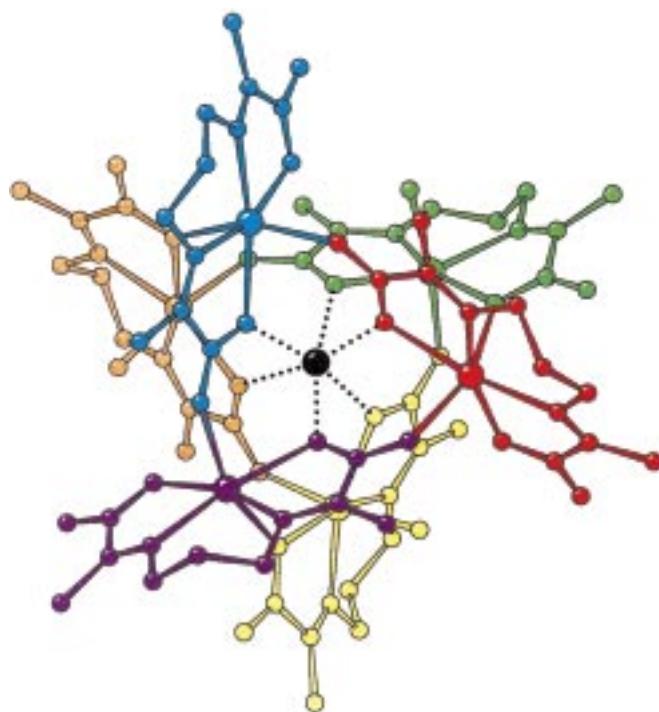


Abbildung 4. Molekülstruktur von **3** im Kristall; Ansicht entlang der dreizähligen Achse. Die $[\text{Mn}(\text{L})]$ -Einheiten sind in unterschiedlichen Farben dargestellt. Das eingelagerte Mn^{II} -Ion ist als schwarze Kugel dargestellt und seine verzerrt trigonal-prismatische Koordinationsphäre durch gepunktete Linien verdeutlicht. Auf die Abbildung von Wasserstoffatomen, ClO_4^- -Ionen und nichtkoordinierenden Lösungsmittelmolekülen wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

gebenden $[\text{Mn}(\text{L})]$ -Gruppen koordiniert ($\text{Mn}-\text{O}$ 2.187(9), 2.232(10) Å). Anders als bei den $[\text{Ni}(\text{L})]$ -Einheiten in **1** oder **2**, die über Carboxylatbrücken an je vier weitere Einheiten koordinieren, sind die $[\text{Mn}(\text{L})]$ -Fragmente in **3** mit nur drei benachbarten Fragmenten verknüpft: Die axialen Positionen am Mn^{II} -Zentrum werden von einem Carboxylat-Sauerstoffatom je eines benachbarten $[\text{Mn}(\text{L})]$ -Komplexes ($\text{Mn}-\text{O}$ 2.137(9)–2.138(10) Å) sowie je einem terminalen H_2O -Molekül (fehlgeordnet mit MeOH; $\text{Mn}-\text{O}$ 2.185(9) Å) abgesättigt. Verbindet man die Mn^{II} -Zentren mit den nächsten angrenzenden $[\text{Mn}(\text{L})]$ -Fragmenten, so erhält man einen Mn_6 -Käfig in Form eines trigonalen Prismas, in dem die beiden Dreiecksflächen um 42.23° gegeneinander verdreht sind. An das innere, siebte Mn^{II} -Ion bindet nur je ein Carboxylat-Sauerstoffdonor einer jeden $[\text{Mn}(\text{L})]$ -Einheit (Figure 2c).

Wir konnten zeigen, daß sich $[\text{M}(\text{L})]_n$ -Käfige mit Hilfe von Metallionen der Hauptgruppenelemente, Nebegruppenelementen und der Lanthanoiden als Template herstellen lassen. Die Käfiggröße n sowie die Geometrie der Aggregate hängt dabei von der Größe und den koordinativen Möglichkeiten des Templat-Metallions ab. So führt in **1** ein La^{III} -Zentrum zur Bildung eines oktaedrischen Käfigs, und es bindet an zwei Carboxylatdonoren jeder $[\text{M}(\text{L})]$ -Einheit; in **2** rufen vier Na^+ -Ionen die Anordnung der $[\text{M}(\text{L})]$ -Gruppen in Form eines dreifach überdachten Prismas hervor, wobei vier- und fünfach koordinierte Na^+ -Ionen vorliegen; ein Mn^{II} -Ion schließlich erzwingt durch die angestrebte oktaedrische Koordina-

tionsgeometrie die Bildung eines verzerrten trigonalen Prismas, dessen sechs $[\text{M}(\text{L})]$ -Einheiten mit nur je einem Carboxylat-Sauerstoffatom an das Templat koordinieren. Erste Untersuchungen bestätigen weiterhin die Selbstorganisation von $[\text{M}(\text{L})]$ -Komplexen an Ba^{2+} , Cs^+ und K^+ .

Eingegangen am 2. November 1998,
veränderte Fassung am 24. Februar 1999 [Z 12601]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1915–1918

Stichwörter: Carboxylatkomplexe • Lanthanoide • Natrium • Templatthesen • Übergangsmetalle

- [1] a) M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 123; b) A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159; c) *Early Transition Metal Clusters with π -Donor Ligands* (Hrsg.: M. H. Chisholm), VCH, New York, **1995**.
- [2] a) S. M. Owen, *Polyhedron* **1988**, *7*, 253; b) D. M. P. Mingos, *Nat. Phys. Sci. (London)* **1972**, *236*, 99; c) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [3] D. M. P. Mingos, M. J. Watson, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 327.
- [4] Siehe z. B.: a) S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence, A. Caneschi, A. Cornea, G. L. Abbati, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2774; b) R. A. Reynolds III, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 209; c) M. Murrie, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, *1423*; d) E. K. Brechin, A. Graham, S. G. Harris, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, *3405*; e) H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3866; f) C. Benelli, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1825.
- [5] Siehe z. B.: a) Y. Zhang, P. J. Zapf, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2159; b) L. Suber, M. Bonamico, V. Fares, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2030; c) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Böggel, M. Schmidtmann, C. Beugholt, P. Kögerler, C. Lu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1220; d) A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491; e) A. Müller, F. Peters, M. J. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239.
- [6] a) B. Hasenkopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838; b) B. Hasenkopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. O. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956; c) B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, *1707*; d) M. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2327; e) J. S. Fleming, K. L. V. Mann, C.-A. Carraz, E. Psillakis, J. C. Jefferey, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1279; f) R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1258.
- [7] a) R. W. Saalfank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482; b) R. W. Saalfank, N. Löw, S. Kareth, V. Seitz, F. Hampel, D. Stalke, M. Teichert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 173; c) R. W. Saalfank, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2209; d) D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1840.
- [8] a) A. Pajunen, S. Pajunen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 3093; b) A. Nakahara, H. Yamamoto, H. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1137.
- [9] A. J. Blake, D. M. J. Doble, W. S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3655.
- [10] a) Synthese von $[\text{Ni}(\text{L})]$: Die Reaktion von 1,3-Diaminopropan (0.074 g, 1 mmol) mit Natriumpyruvat (0.220 g, 2 mmol) und $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.340 g, 1 mmol) in MeOH (40 mL) unter Rückfluß

für 2 h führt zu einer blaugrünen Lösung. Diese wurde eingegangen und durch eine Sephadex-LH-20 Säule filtriert. Nach langsamer Diffusion von Et₂O-Dampf in die resultierende Lösung entstanden grüne Kristalle der Verbindung [Ni(L)(MeOH)₂]·2MeOH. Die Molekülstruktur dieses Komplexes wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse abgesichert.^[11b] b) Die Synthese von [Mn(L)] erfolgte analog.

- [11] a) Für **1–3** wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Alle vollbesetzten Nichtwasserstoffatome wurden unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter, fehlgeordnete Atome wurden auf partiell besetzten Positionen isotrop verfeinert. Wasserstoffpositionen nach Reitermodell. **1**: C₅₄H₇₂N₁₂O₃₆Cl₃Ni₆La, $M_r = 2062.76$, trigonal, Raumgruppe $P\bar{3}$, $a = 12.4549(11)$, $c = 12.736(2)$ Å, $V = 1711$ Å³, $T = 150(2)$ K, $\rho_{ber.} = 2.002$ g cm⁻³, $Z = 1$. Die Datensammlung erfolgte bei 200(2) K auf einem Stoe-Imaging-Plate-Diffraktometer. 2031 Reflexe ($2\theta_{max} = 50^\circ$, $-14 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 14$, $0 \leq l \leq 15$), davon 1988 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.140$), 1670 mit $F \geq 4\sigma(F)$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten und Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert.^[13] $R_1 = 0.0748$ ($F \geq 4\sigma(F)$), $wR_2 = 0.226$ (alle Reflexe), 179 Parameter, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.02$. Max./min. Restelektronendichte: 3.04/−1.53 e Å⁻³ (beide in der Nähe des La-Atoms). **2**: C_{92.5}H_{150.3}N₁₈O_{61.65}Cl₄Na₄Ni₉, $M_r = 3663.16$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 17.735(4)$, $b = 27.149(5)$, $c = 28.938(6)$ Å, $\beta = 100.22(3)^\circ$, $V = 13711(5)$ Å³, $T = 200(2)$ K, $\rho_{ber.} = 1.581$ g cm⁻³, $Z = 4$. Die Datensammlung erfolgte wie bei **1**. 78620 Reflexe ($2\theta_{max} = 52.26^\circ$, $-21 \leq h \leq 21$, $-33 \leq k \leq 31$, $-35 \leq l \leq 35$), davon 25.638 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.109$), 20268 mit $F \geq 4\sigma(F)$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit Schwermetall- und Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert.^[13] $R_1 = 0.0549$ ($F \geq 4\sigma(F)$), $wR_2 = 0.1634$ (alle Reflexe), 1752 Parameter, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.08$. Max./min. Restelektronendichte: 0.84/−0.95 e Å⁻³. **3**: C₅₈H₉₃N₁₂O_{38.5}Cl₂Mn₆, $M_r = 2029.92$, kubisch, Raumgruppe $Pa\bar{3}$, $a = 25.523(3)$ Å, $V = 16625.9$ Å³, $T = 150(2)$ K, $\rho_{ber.} = 1.622$ g cm⁻³, $Z = 8$. Die Datensammlung erfolgte wie bei **1**. 8599 Reflexe ($2\theta_{max} = 50^\circ$, $0 \leq h \leq 30$, $0 \leq k \leq 21$, $0 \leq l \leq 30$), davon 4467 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.138$), 2195 mit $F \geq 4\sigma(F)$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten und Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert.^[13] $R_1 = 0.1053$ ($F \geq 4\sigma(F)$), $wR_2 = 0.249$ (alle Reflexe), 358 Parameter, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.02$. Max./min. Restelektronendichte: 0.87/−0.88 e Å⁻³. b) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-104534 (**1**), -104535 (**2**) und -104536 (**3**) 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).
- [12] Y. Yukawa, S. Igarashi, A. Yamano, S. Sato, *Chem. Commun.* **1997**, 711.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXS-96, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

Chelatbisphosphite mit Calix[4]arenrückgrat: neue Liganden für die rhodiumkatalysierte Niederdruckhydroformylierung mit steuerbarer Regioselektivität

Rocco Paciello,* Lorenz Siggel und Michael Röper*

Professor Dr. Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die rhodiumkatalysierte Niederdruckhydroformylierung von Olefinen ist aus Sicht des Produktionsvolumens eine der bedeutendsten technischen Anwendungen der homogenen Katalyse.^[1] Rhodiumkomplexe mit Liganden wie Triphenylphosphan führen zu Aldehyden in sehr hohen Ausbeuten und speziell zu linearen Isomeren. Darüber hinaus ermöglichen sie auch die Durchführung der Synthese unter Niederdruckbedingungen, was verfahrenstechnisch besonders vorteilhaft ist.^[2] Insbesondere in Industrielaboratorien wird nach Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften gesucht. Im Mittelpunkt des Interesses stehen dabei Chelatliganden wie Bisphosphane^[3] und sterisch gehinderte Bisphosphite,^[4] die in vorhersagbarer und kontrollierbarer Weise aktive Rhodiumkomplexe mit definierten Strukturen geben.

Für die Synthese neuer Chelatbisphosphite suchten wir nach präparativ leicht zugänglichen Polyolen mit konformativ definierten Rückgraten. Dabei stießen wir auf Calix[4]arene, die in einer Eintopfreaktion und in akzeptablen Ausbeuten aus industriell gut verfügbaren Vorstufen wie *p*-*tert*-Butylphenol und Formaldehyd zugänglich sind.^[5] Calix[4]arene sind Macrocycle und weisen eine konische Molekülform mit vier, symmetrisch angeordneten OH-Funktionen am engeren Rand des Konus auf.^[6] Phosphorhaltige Liganden auf der Basis von Calix[4]arenen, vor allem solche mit Phosphangruppen, wurden bereits beschrieben.^[7] Kürzlich wurde über Chelatphosphane berichtet, bei denen die Phosphoratome am weiteren Rand des Konus angeordnet sind. Diese Liganden erzwingen eine *trans*-Konfiguration in quadratisch planaren und oktaedrischen Komplexen von Pd²⁺, Pt²⁺ und Ru²⁺.^[8]

Durch Umsetzung von *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren mit zwei Äquivalenten P(OAr)Cl₂ (Ar = 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl) in Gegenwart der Base Triethylamin erhielten wir mit **1** (Schema 1) die erste Verbindung einer neuen Klasse von Chelatphosphiten, bei denen jeweils zwei Phosphoratome an zwei benachbarte Sauerstoffatome des Calix[4]arens gebunden sind.^[9] Das Resultat ist eine molekulare Pinzette be-

[*] Dr. R. Paciello
Produktion Weichmacher und Lösemittel der BASF AG
CIH/AA – T511
D-67056 Ludwigshafen
Fax: (+49) 621-60-97274
E-mail: rocco.paciello@basf-ag.de

Prof. Dr. M. Röper
Ammoniaklaboratorium der BASF AG
ZAG/O – M 313
D-67056 Ludwigshafen
Fax: (+49) 621-60-56116
E-mail: michael.roeper@basf-ag.de

Dr. L. Siggel
Abteilung Informatik und Kommunikationstechnik
BASF AG, ZOI/ZC – C13, Ludwigshafen