

- [1] PH-Ylide: *Phosphorus Ylides, Chemistry and Application in Organic Synthesis* (Hrsg.: O. I. Kolodiaznyy), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 343–345.
- [2] H. Keck, W. Kuchen, P. Tommes, J. K. Terlouw, T. Wong, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 65–66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 86–87.
- [3] O. I. Kolodiaznyy, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2269–2272.
- [4] Ein bereits früher beschriebenes und NMR-spektroskopisch charakterisiertes PH-Ylid ist $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{PH}=\text{CHP}(i\text{Pr}_2)_2$, das sich bei Raumtemperatur vollständig in das Diphosphinomethan umlagert: M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1245–1247; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1167–1169.
- [5] S. Ekici, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.*; *Angew. Chem. Int. Ed.*, eingereicht.
- [6] R. Hacker, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, C4–C8.
- [7] R. Appel, G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 197.
- [8] Führt man die Reaktion von vornherein in $\text{Et}_2\text{O}/\text{tmeda}$ (1:1) bei 0°C durch, entsteht ein 2-Phosphaallyl-Lithiumsalz, das in 50% Ausbeute in Form roter Kristalle isoliert wurde: S. Ekici, M. Nieger, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Für die Unterscheidung zwischen drei- und höherwertigen Phosphor-Atomen wurden die unterschiedlichen Vorzeichen der $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungen und für die Konformationszuordnungen die Diederwinkelabhängigkeit von $^2J_{\text{PX}}$ (X = H, C, Si) ausgenutzt. Siehe hierzu: V. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 409–430.
- [10] Röntgenstrukturanalysen bei 123 K: **3b**: $[\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{LiN}_2\text{P}_2\text{Si}_8][\text{Li}(\text{tmeda})_2] \cdot 1.5 \text{Et}_2\text{O}$; $M = 1235.21$; orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61), $a = 18.0563(3)$, $b = 23.8365(4)$, $c = 35.6988(7)$ Å, $V = 15364.7(5)$ Å³, $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.220 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 5432$, 83170 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), 13345 unabhängige Reflexe, $wR2(F^2) = 0.1095$, $R(F) = 0.0442$ für 693 Parameter und 119 Restraints. **5b**: $\text{C}_{40}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_8 \cdot 1.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$; $M = 1007.14$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 16.6685(3)$, $b = 35.3065(6)$, $c = 19.6393(4)$ Å, $\beta = 92.147(1)^\circ$, $V = 11549.7(4)$ Å³, $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.409 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 4344$; 48157 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), 19957 unabhängige Reflexe, $wR2(F^2) = 0.1706$, $R(F) = 0.0627$ für 1018 Parameter und 89 Restraints. Eine weitere Kristallstrukturuntersuchung an einem Polymorph **5b'** ($C2/c$, $Z = 12$) lieferte sehr ähnliche Ergebnisse. CCDC-182888 (**3b**), 182889 (**5b**) und 182890 (**5b'**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] H. H. Karsch, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 569–570.
- [12] a) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**; b) H...N 229 pm, S...N 344 pm: J. W. Bats, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 2866–2870; c) W. Saenger, M. Mikolajczyk, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3519–3523; C.-M. Che, Z.-Y. Li, K.-Y. Wong, C.-K. Poon, T. C. W. Mak, S.-M. Peng, *Polyhedron* **1994**, *13*, 771–776.
- [13] R. Appel, G. Haubrich, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2063–2075.
- [14] Für alle Rechnungen wurde das Programmpaket Gaussian verwendet: Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**. Orientierende Rechnungen wurden auf dem semiempirischen PM3-Niveau durchgeführt. Nach Frequenzanalyse der optimierten Molekülstrukturen sind die Ylid- und Phosphan-Strukturen lokale Minima und die

zwischen zwei Minima liegenden Übergangszustände Sattelpunkte erster Ordnung, deren imaginäre harmonische Schwingung der 1,2-H-Verschiebung vom Phosphor zum Kohlenstoff entspricht. Für SiH_3 -substituierte Modellverbindungen wurden weiter DFT-Rechnungen auf den B3LYP/3-21G(*)- und B3LYP/6-31 + G(*)//B3LYP/3-21G(*)-Niveaus durchgeführt. Frequenzanalysen auf dem B3LYP/3-21G(*)-Niveau lieferten ein ähnliches Bild wie auf dem PM3-Niveau. Für einige der größeren Systeme wurden zusätzlich B3LYP/3-21G(*)//PM3-Rechnungen durchgeführt.

Selbstorganisation trigonal-prismatischer Metallakäfige mit eingeschlossenen BF_4^- - oder CuI_3^{2-} -Gast-Ionen: Strukturen und Bildungsmechanismen**

Cheng-Yong Su, Yue-Peng Cai, Chun-Long Chen, Falk Lissner, Bei-Sheng Kang* und Wolfgang Kaim*


Der Einsatz von Metallionen bei der Selbstorganisation diskreter, wohldefinierter supramolekularer Strukturen hat sich in den letzten Jahren zu einer wichtigen Strategie für Wirtverbindungen entwickelt, die einen inneren Hohlraum zur Aufnahme von Gastmolekülen haben.^[1] Verschiedene große Polyederstrukturen wurden aufgebaut und systematisch klassifiziert.^[2] Darunter befinden sich der hexaedrische Käfig (Zusammensetzung M_{18}L_6 , M = Metall, L = Ligand),^[3] würfelförmige Käfige (M_{12}L_8 und M_6L_8)^[4] sowie aus 50 Komponenten bestehende hochsymmetrische Dodekaeder.^[5]

Es sind jedoch eher die niedrigsymmetrischen Verbindungen, von denen eine ausgeprägte Wirt-Gast-Selektivität erwartet werden kann.^[6] Überraschenderweise ist die einfachste dreidimensionale kanonische Käfigstruktur mit der geringstmöglichen Zahl an Komponenten (M_3L_2 oder M_2L_3), das trigonale Prisma,^[2a] relativ selten im Vergleich zu den hochsymmetrischen größeren Polyedern.^[7] Anders als bei den wohluntersuchten Helix-Strukturen^[8] ist trotz der raschen Fortschritte im Aufbau verschiedenster Molekülarchitekturen mit definierter Form und Größe deren Bildungsmechanismus

[*] Prof. B.-S. Kang, Dr. C.-Y. Su, Y.-P. Cai, C.-L. Chen
School of Chemistry and Chemical Engineering
Zhongshan University
Guangzhou 510275 (VR China)
Fax: (+86)20-8411-0318
E-mail: ceslhq@zsu.edu.cn

Prof. Dr. W. Kaim, Dr. F. Lissner
Institut für Anorganische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49)711-685-4165
E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

[**] Diese Arbeit wurde von der National Natural Science Foundation of China und der Natural Science Foundation of Guangdong Province unterstützt. S.C.Y. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

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

häufig unklar.^[9] Um präparativ nützliche Verfahren für das Design diskreter Molekülarchitekturen zu entwickeln, muss man deren dynamisches Verhalten in Lösung verstehen. Im Rahmen unserer Bemühungen zur Herstellung supramolekularer Strukturen unter Verwendung tripodaler Liganden^[10] beschreiben wir hier den gezielten Aufbau von trigonal-prismatischen molekularen Käfigen M_3L_2 in $[BF_4\{Ag_3(MsTBim)_2\}](BF_4)_2$ **1** und $[CuI_3\{Cu_3(MsTBim)_2\}]_2$ **2**. Aus 1H -NMR-Untersuchungen von **1** in Lösung lässt sich schließen, dass diese Käfigstruktur ein thermodynamisch stabiles, aber kinetisch labiles Produkt ist.

Von dem halbstarren Liganden 1,3,5-Tris(benzimidazol-1-ylmethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (MsTBim),^[10e] in dem ein Benzolkern drei 2-Benzimidazolyl-Substituenten trägt, kann die bevorzugte Bildung geschlossener Käfigstrukturen erwartet werden anstelle des für andere tripodale Liganden typischen Einschlusses eines oder mehrerer Metallionen.^[10a-d] Die Umsetzung von MsTBim mit überschüssigem $AgBF_4$ oder CuI in MeOH/MeCN (1:1) führte zu einer raschen Ausfällung von $Ag_3(MsTBim)_2(BF_4)_3$ und $(CuI)_{10}(MsTBim)_4$. Während sich für **1** zwanglos eine M_3L_2 -Käfigstruktur ableiten lässt, ist die für **2** bestimmte Zusammensetzung weniger eindeutig. In Abhängigkeit von der Größe, den Bindungswinkeln und der Starrheit der beteiligten Komponenten können bereits bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 3:2 unterschiedliche Strukturen entstehen: ein oktaedrischer Käfig^[11] oder ein quadratisch-pyramidaler Konus (M_6L_4),^[12] ein trigonaler oder trigonal-bipyramidaler Käfig (M_3L_2)^[7] sowie nicht spezifizierte Oligomere^[10b,c] oder auch wohlbekannte (10,3)-Netzwerke.^[13] Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen jeweils einen Signalsatz, der dem des freien Liganden gleicht. Die Protonensignale sind tieffeldverschoben, in Übereinstimmung mit einer einheitlichen Metallkomplexierung. Die Aufspaltungsmuster lassen auf jeweils eine diskrete Spezies mit zumindest C_3 -Symmetrie schließen. Da größere Polyeder unter thermodynamisch kontrollierten Bedingungen eher ungünstig sind^[9a] und höher geladene Polymere üblicherweise zu breiteren 1H -NMR-Signalen führen,^[11c] sollte ein trigonales Prisma mit D_{3h} -Symmetrie die günstigste Struktur sein. Der größte $\Delta\delta$ -Wert für H4 bestätigt wie auch der kleinste $\Delta\delta$ -Wert für H2 die Bildung eines Metallakäfigs: Obwohl H4 wie auch H2 wegen ihrer Nachbarschaft zu potenziell koordinierenden N-Donorzentren Elektronendichte verlieren sollten, bliebe H2 unter dem Einfluss des Ringstroms abgeschirmt, falls sich eine trigonal-prismatische Struktur bildet.^[14]

Diese Vorhersage wird durch kristallographische Analysen der Festkörper bestätigt. Drei nahezu linear koordinierte Ag^+ -Ionen (Bindungswinkel N-Ag-N etwa 173.3°) verbinden in **1** zwei facial zueinander orientierte MsTBim-Liganden (Abbildung 1) und bilden einen M_3L_2 -Metallakäfig. Die sechs Benzimidazolyl-Substituenten der Liganden sind nahezu orthogonal angeordnet bezogen auf die Aren-Grundflächen; die resultierende relativ reguläre trigonal-prismatische Struktur $[Ag_3(MsTBim)_2]^{3+}$ hat eine Höhe von annähernd 11 Å und einen Abstand zwischen den Kanten von ca. 6 Å. Eines der BF_4^- -Anionen ist als Gast im Inneren des Käfigs eingeschlossen, während die beiden anderen Anionen wie auch ein Acetonitril- und ein Wasser-Molekül außerhalb des Käfigs

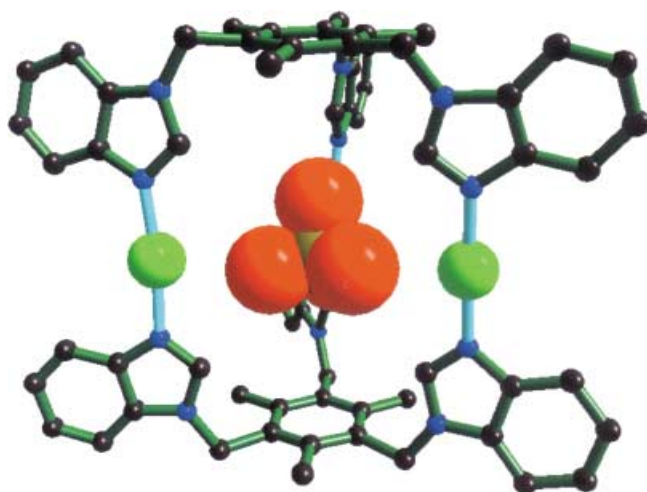


Abbildung 1. Darstellung des Käfigs $[BF_4\{Ag_3(MsTBim)_2\}]^{2+}$ in $1 \cdot MeCN \cdot H_2O$. Farbkodierung: Ag (grün), C (grau), N (blau), F (rot), B (gold). Das Gast-Ion ist als Kalottenmodell abgebildet („space-filling“-Modus).

bleiben. Insgesamt ergibt sich hieraus die Zusammensetzung $1 \cdot MeCN \cdot H_2O$.

Ein ähnlicher Metallakäfig wird bei der Reaktion mit CuI gebildet. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels aus der Reaktionsmischung von MsTBim und CuI in MeOH/MeCN/DMF (1:2:2) wurden kleine Einkristalle erhalten, die kristallographisch untersucht wurden: Die Verbindung setzt sich aus zwei unabhängigen Molekülkationen $[CuI_3\{Cu_3(MsTBim)_2\}]^+$, einem $[Cu_2I_4]^{2-}$ -Anion sowie sieben Wassermoleküle zusammen (entspricht also $2 \cdot 7H_2O$). Eine nahezu identische Käfigstruktur $2 \cdot C_6H_6 \cdot 6H_2O$ wurde in Gegenwart von Benzol erhalten, wobei sich das Benzolmolekül ebenso wie die Wassermoleküle außerhalb des Käfigs befinden. In beiden Fällen haben die trigonal-prismatischen $[Cu_3(MsTBim)_2]^{3+}$ -Kationen leicht geknickte N-Cu-N-Winkel (etwa 158.7°), und ein weiteres Cu^+ -Ion scheint im Käfig eingelagert zu sein. Dieses innere Cu^+ ist jedoch trigonal von drei Iodid-Anionen umgeben, sodass als Gastmolekül das Dianion CuI_3^{2-} resultiert (Abbildung 2). Nach unserem

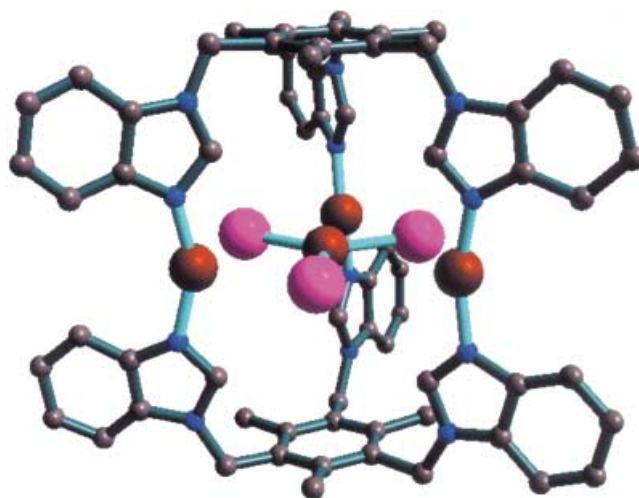


Abbildung 2. Darstellung des Käfigs $[CuI_3\{Cu_3(MsTBim)_2\}]^{2+}$ in $2 \cdot 7H_2O$. Farbkodierung: Cu (rotbraun), I (violett), C (grau), N (blau).

Wissen wurde eine solche Einlagerung eines anionischen Metallkomplexes in einen diskreten kationischen Metallakäfig bisher noch nicht beschrieben. Diese Zustand erinnert allenfalls an Stangs Wirt-Gast-funktionale molekulare Quadrate, bei denen Ag^+ -Ionen entweder über den „ π -Pinzetten-Effekt“ koordiniert sind^[15a-c] oder an Cryptat- oder Kronenether/Kation-Komplexe.^[15d-f] Außerhalb des Käfigs befinden sich neutrale Moleküle sowie das bemerkenswerte $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -Gegenion,^[16] in dem zwei jeweils trigonal koordinierte Cu^+ -Ionen symmetrisch durch zwei der vier Iodid-Anionen verbrückt sind (Abbildung 3).

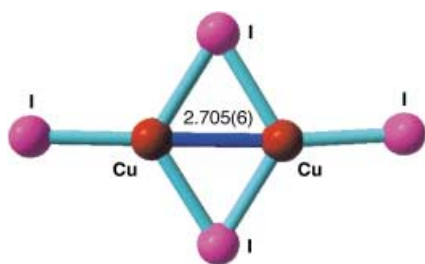


Abbildung 3. Struktur des Gegenions $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ in $2\text{-C}_6\text{H}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die vorliegenden Metallakäfige sind die bisher kleinsten Struktureinheiten mit kanonischer 3D-Architektur in Form eines trigonalen Prismas und damit ein Pendant zu den zuvor beschriebenen trigonalen Käfigen der Zusammensetzung M_2L_3 wie $[\text{Ag}_2(\text{pbbimb})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (pbbimb = 1,4-Bis(benzimidazol-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol).^[17] Es gibt somit zwei komplementäre Strategien, trigonal-prismatische Strukturen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und „Geometrie“ aber trotzdem identischer Topologie zu konstruieren (Abbildung 4). Bei den wenigen bisher beschrie-

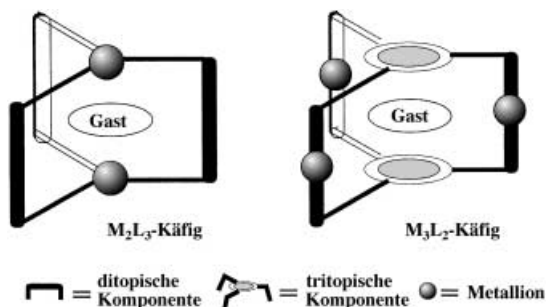


Abbildung 4. Schematische Darstellung der komplementären trigonal-prismatischen Metallakäfige unterschiedlicher Zusammensetzung aber identischer Topologie.

benen M_3L_2 -Käfigen treten wegen quadratisch-planarer oder tetraedrischer Metallkoordination deutliche Abweichungen von der kanonischen trigonal-prismatischen Struktur auf.^[7]

Angesichts der vielfältigen topologischen Varianten für ein gegebenes Metall-Ligand-Verhältnis können zusätzliche Daten über die möglicherweise nur zufällig erhaltenen Festkörper durch Untersuchung der Bildungsdynamik in Lösung erhalten werden. Daher wurden MstBim und AgBF_4 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ umgesetzt und die Reaktion ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 5). Wenn das Metallsalz lang-

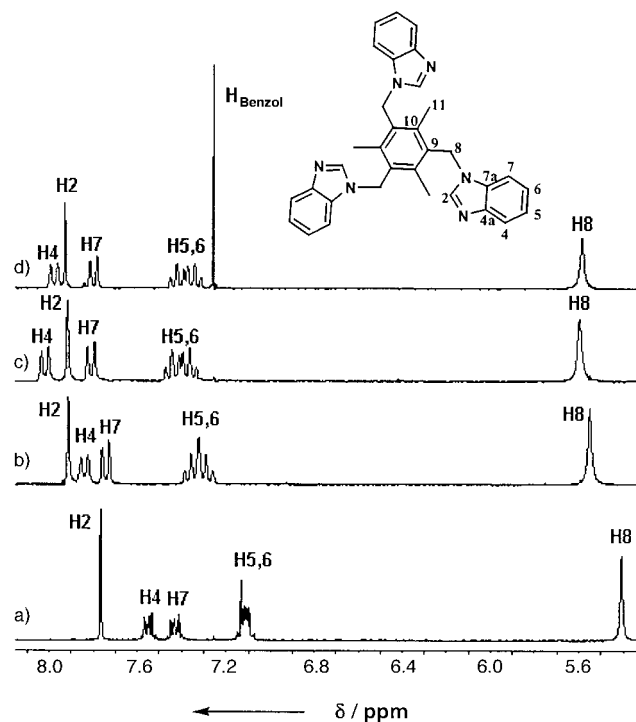


Abbildung 5. ^1H -NMR-Spektren a) des freien Liganden MstBim , b) der Reaktionslösung bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:1, c) der Reaktionslösung bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 2:1 sowie d) der gelösten Verbindung $1\text{-C}_6\text{H}_6$.

sam zu einer Lösung des Liganden gegeben wird (Überschuss an MstBim), zeigt das ^1H -NMR-Spektrum nur einen Satz tieffeldverschobener Ligandprotonensignale. Es sind keine Signale des freien Liganden zu erkennen, was auf eine Komplexierung und einen raschen chemischen Austausch schließen lässt. Die weitere Zugabe des Metallsalzes bis zu einem Metall-Ligand-Verhältnis von 3:2 führt zu einer Tieffeldverschiebung; das Spektrum gleicht dann dem des isolierten Komplexes, was die quantitative Selbstorganisation von **1** bestätigt. Überschüssiges Metallsalz hat keinen nennenswerten Einfluss auf die NMR-Signale. Wird hingegen der Ligand langsam zu einer Lösung des Metallsalzes gegeben (d.h., die Edukte werden in umgekehrter Reihenfolge zusammengegeben), beobachtet man eine Verschiebung der Signale zu hohem Feld, ohne dass neue Signale auftreten. Diese Experimente legen nahe, dass die Komplexbildung thermodynamisch kontrolliert ist und die Gleichgewichte sich rasch bezüglich der NMR-Zeitskala einstellen.

Ein derartiges Verhalten in Lösung unterscheidet sich deutlich von demjenigen anderer diskreter Molekülanordnungen,^[3,7a,11c,18] bei denen die Bildung oligomerer Spezies oder die Umwandlung von einer Struktur in die andere nachweisbar ist. Zwischenstufen sind im vorliegenden Fall nicht erkennbar, auch bei -20°C bleibt der rasche Austausch zwischen den labilen Komponenten erhalten. Dies ist für die Synthese von großer Nutzen, da mögliche Zwischenstufen durch einen „Selbstkorrektur“-Mechanismus in ein einziges Produkt überführt werden, im vorliegenden Fall zu einem trigonal-prismatischen Käfig als kleinstmöglicher diskreter 3D-Spezies.^[13] Die Bildung größerer Polyeder hingegen erfolgt kinetisch kontrolliert,^[9a] während bei anderen Metalla-

supramolekülen ein durch den Gast induzierter Aufbauprozess abläuft.^[7a,9b,18a,18c]

Ein etwaiger Templateffekt durch Gastmoleküle scheint hier nicht spezifisch zu sein, da sowohl sphärisches BF_4^- als auch planares CuI_3^- eingelagert werden. Im Rahmen unserer Bemühungen, unter Beibehaltung der Käfigstruktur ein größeres Anion einzusetzen, verwendeten wir AgCF_3SO_3 als Ausgangsmaterial; das CF_3SO_3^- -Anion passt vermutlich nicht in das Innere des Käfigs. Das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Ag}_3(\text{MsTBim})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$,^[19] der aus der Reaktion von MsTBim mit AgCF_3SO_3 in MeOH/MeCN/ $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (3:2:1:1) erhalten wurde, zeigt fast das gleiche Signalmuster wie **1**. Dies lässt auf die Bildung des Metallakäfigs schließen. Die Röntgenstrukturanalyse von Kristallen aus dieser Reaktionslösung lieferte wegen ungenügender Datenqualität keine eindeutigen Hinweise auf die Position der Anionen. Zuverlässige Strukturdaten wurden jedoch für $[\text{Ag}_3(\text{MsTBim})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{BPh}_4)_2$ erhalten,^[20] das durch vorsichtige Zugabe von zwei Äquivalenten NaBPh_4 zur Reaktionslösung gewonnen wurde. Da das BPh_4^- -Anion zu groß ist, um in den Käfig eingelagert zu werden, könnte einzig das CF_3SO_3^- -Ion – falls nötig – als anionisches Templatzentrum die Bildung der Käfigstruktur auslösen. Die Ergebnisse der Strukturanalyse zeigen, dass CF_3SO_3^- neben dem Käfig positioniert ist, wobei die SO_3 -Gruppe in Richtung eines der drei „Fenster“ orientiert ist (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die beiden BPh_4^- -Anionen belegen die anderen zwei Fenster, wobei jeweils ein Phenylring nach innen weist. Die Mitte des Käfigs ist zweifelsfrei leer (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Demnach bedarf die Bildung solch thermodynamisch stabiler Käfigstrukturen nicht notwendigerweise eines Templateffekts. Eine weitere Bestätigung dieser Hypothese durch die Herstellung desselben Käfigs mit ausschließlich BPh_4^- -Gegenionen scheiterte an der geringen Löslichkeit von AgBPh_4 : Nach dem Umkristallisieren von **1** in Gegenwart von Benzol, Toluol, 1,3,5-Triethylbenzol oder Triphenylamin wurde lediglich $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ erhalten. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen dabei keine nachweisbaren Verschiebungen für **1** oder C_6H_6 (Abbildung 5 d), sodass in Übereinstimmung mit der Strukturanalyse von $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nicht von einer Einlagerung des Benzolmoleküls in den Käfig ausgegangen werden kann.

Sobald eine supramolekulare Struktur in einer kinetisch stabilen Form vorkommt, kann sie interessante Eigenschaften haben. Die ist am Beispiel eines thermisch schaltbaren molekularen Schlosses,^[18c] der optischen Trennung eines aus labilen Einzelkomponenten gebildeten chiralen supramolekularen Systems^[18b] oder der „Postmodifikation“ molekularer Rechtecke unter Erhöhung ihrer strukturellen Stabilität belegt.^[6] Daher sollten auch die vorliegenden thermodynamisch stabilen aber kinetisch labilen Metallakäfige geeignete Modelle für derartige Untersuchungen sein, die zur Zeit durchgeführt werden.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung von **1** und **2**: Zu einer Mischung von überschüssigem AgBF_4 oder CuI in Acetonitril wird eine Lösung von MsTBim in MeOH gegeben und die Reaktionsmischung 10 min gerührt. Die ausgefallenen Produkte werden abfiltriert und

getrocknet. **1**: 90 % Ausbeute. Elementaranalyse (%): gef.: C 49.46, H 3.79, N 10.40; ber. ($\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{N}_{12}\text{Ag}_3\text{B}_3\text{F}_{12}$): C 49.38, H 3.77, N 10.47. ^1H -NMR (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 8.12 (d, 6H, H4), 8.02 (s, 6H, H2), 7.91 (d, 6H, H7), 7.54 (m, 6H, H6), 7.46 (m, 6H, H5), 5.69 (s, 12H, H8), 2.36 ppm (s, 18H, CH_3); ^{13}C -NMR (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 143.70 (C2), 141.14 (C4a), 140.72 (C7a), 133.43 (C9), 130.82 (C10), 124.80 (C4), 124.26 (C7), 119.71 (C5), 112.06 (C6), 44.32 (C8), 16.73 ppm (C11). **2**: 83 % Ausbeute. Elementaranalyse (%): gef.: C 40.47, H 3.08, N 8.99; ber. ($\text{C}_{132}\text{H}_{120}\text{N}_{24}\text{Cu}_{10}\text{I}_{10}$): C 40.17, H 3.06, N 8.52. ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 8.10 (s, 6H, H2), 8.08 (d, 6H, H4), 7.79 (d, 6H, H7), 7.53 (m, 6H, H6), 7.48 (m, 6H, H5), 5.71 (s, 12H, H8), 2.31 ppm (s, 18H, CH_3); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 145.88 (C2), 140.49 (C4a), 140.19 (C7a), 135.73 (C9), 130.20 (C10), 124.14 (C4), 124.01 (C7), 119.43, (C5), 112.04 (C6), 45.61 (C8), 15.82 ppm (C11). Strukturdaten von **1**-MeCN· H_2O : M_r = 1664.4, tetragonal, Raumgruppe $P4(2)_1/n$, a = 27.824(4), c = 18.108(4) Å, V = 14020(4) Å³, T = 173 K, Z = 8, 10367 unabhängige Reflexe, R_1 = 0.0801 und wR_2 = 0.1859 für 6184 beobachtete [$I > 2\sigma(I)$] Reflexe. **2**· H_2O : M_r = 4083.11, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 16.935(3), b = 17.165(3), c = 30.625(6) Å, α = 101.72(3), β = 102.94(3), γ = 91.36(3)°, V = 8473(3) Å³, T = 293 K, Z = 2, 10822 unabhängige Reflexe, R_1 = 0.0847 und wR_2 = 0.2301 für 8007 beobachtete Reflexe. **2**· $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: M_r = 4133.12, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/n$, a = 19.893(6), b = 40.398(13), c = 23.814(9) Å, β = 108.19(2)°, V = 18182(11) Å³, T = 173 K, Z = 4, 16630 unabhängige Reflexe, R_1 = 0.0817 und wR_2 = 0.1726 für 5856 beobachtete Reflexe. CCDC-177761 (**1**-MeCN· H_2O), CCDC-177762 (**2**· H_2O), CCDC-177763 (**2**· $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eines der BF_4^- -Anionen in **1** und das Gegenion $[\text{Cu}_2\text{I}_2]^{2-}$ in **2**· H_2O sind an zwei Positionen fehlgeordnet. In allen drei Verbindungen sind die Wassermoleküle stark fehlgeordnet. Wegen schwacher Beugung wurden die meisten C- und N-Atome in **2**· $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ isotrop verfeinert.

Eingegangen am 6. Februar 2002,
veränderte Fassung am 15. April 2002 [Z18663]

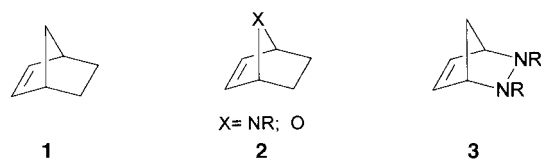
- [1] Übersichtsartikel: a) L. M. Greig, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 287; b) A. R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 219; c) B. Cinton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 5; d) G. F. Swieger, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3483; e) C. J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 289.
- [2] a) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853; b) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509; c) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 975; d) R. W. Saalfrank, E. Uller, B. Demleitner, I. Bernt, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 96, 149; e) B. Moulton, J. Lu, A. Mondal, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2001**, 863; f) P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69; g) P. Jacopozzi, E. Dalcanele, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 613.
- [3] N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature* **1999**, 398, 794.
- [4] a) B. F. Abrahams, S. J. Egan, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3535; b) M. Hong, Y. Zhao, W. Su, R. Cao, M. Fujita, Z. Zhou, A. S. C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4819.
- [5] B. Olenyuk, M. D. Levin, J. A. Whiteford, J. E. Shield, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10434.
- [6] C. J. Kuehl, S. D. Huang, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9634.
- [7] a) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1649; b) S. Hiraoka, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10239; c) H. K. Liu, W. Y. Sun, D. J. Ma, K. B. Yu, W. X. Tang, *Chem. Commun.* **2000**, 591; d) U. Radhakrishnan, M. Schweiger, P. J. Stang, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3141; e) P. M. VanCalcar, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **1996**, 2597.
- [8] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005; M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 5457.

- [9] a) M. D. Levin, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7428; b) D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5157.
- [10] a) C.-Y. Su, X.-P. Yang, B.-S. Kang, T. C. W. Mak, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1725; b) C.-Y. Su, B.-S. Kang, C.-X. Du, Q.-C. Yang, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4843; c) C.-Y. Su, B.-S. Kang, Q.-C. Wang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1831; d) C.-Y. Su, B.-S. Kang, H.-Q. Liu, Q.-C. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1998**, 1551; e) Y.-P. Cai, B.-S. Kang, C.-Y. Su, H.-X. Zhang, X.-P. Yang, L.-R. Deng, A.-W. Xu, Z.-Y. Zhou, A. S. C. Chan, *Chin. J. Struct. Chem.* **2001**, *20*, 201.
- [11] a) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469; b) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.* **1997**, 541; c) P. J. Stang, B. Olenyuk, D. C. Muddiman, T. D. Smith, *Organometallics* **1997**, *16*, 3094.
- [12] M. Fujita, S.-Y. Yu, T. Kusukawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2082.
- [13] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1461.
- [14] Ein ähnliches ¹H-NMR-Spektrum für den Cu⁺-Komplex aus der Reaktion von MsTBim mit [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in MeOH/MeCN/C₆H₆/C₆H₅CH₃ (3:2:1:1) legt nahe, dass ein vergleichbarer Metallakäfig gebildet wird. Das Metall-Ligand-Verhältnis von 3:2 für [(Cu₃(MsTBim)₂)(BF₄)₃]₂·C₆H₆·C₆H₅CH₃·H₂O ergibt sich aus der Elementaranalyse [%]: gef.: C 55.75, H 4.39, N 10.56; ber. (C₁₄₅H₁₃₆N₂₄Cu₆B₆F₂₄O): C 55.59, H 4.38, N 10.73. ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.01 (s, 12H, H2), 7.97 (d, 12H, H4), 7.89 (d, 12H, H7), 7.58 (m, 12H, H6), 7.51 (m, 12H, H5), 7.37 (s, 6H, C₆H₆), 7.14–7.28 (m, 5H, C₆H₅CH₃), 5.57 (s, 24H, H8), 2.33 (s, 3H, C₆H₅CH₃), 2.27 ppm (s, 36H, CH₃).
- [15] a) J. A. Whiteford, C. V. Lu, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2524; b) J. A. Whiteford, P. J. Stang, S. D. Huang, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5595; c) A. Lützen, A. R. Renslo, C. A. Schalley, B. M. O'Leary, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7455; d) M. J. Hardie, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2483; e) T. N. Parac, M. Scherer, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1239.
- [16] A. Pfizner, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1555.
- [17] C.-Y. Su, Y.-P. Cai, C.-L. Chen, H.-X. Zhang, B.-S. Kang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 359.
- [18] a) J. Xu, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3055; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2878; b) A. J. Terpin, M. Ziegler, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 157; c) F. Ibukur, T. Kusukawa, M. Futiga, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8561.
- [19] Elementaranalyse [%]: gef.: C 50.40, H 3.67, N 8.84; ber. (C₈₂H₇₄N₁₂Ag₃F₉O₉S₃): C 50.19, H 3.80, N 8.57. ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.09 (d, 6H, H4), 8.02 (s, 6H, H2), 7.91 (d, 6H, H7), 7.54 (m, 6H, H6), 7.46 (m, 6H, H5), 7.36 (s, 6H, C₆H₆), 7.13–7.28 (m, 5H, C₆H₅CH₃), 5.70 (s, 12H, H8), 2.34 (s, 18H; CH₃), 2.29 ppm (s, 3H, C₆H₅CH₃).
- [20] Strukturdaten von [Ag₃(MsTBim)₂](CF₃SO₃)(BPh₄)₂: *M*_r = 2132.35, monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 25.866(5), *b* = 18.041(4), *c* = 22.125(4) Å, β = 96.90(3)°, *V* = 10250(4) Å³, *T* = 293 K, *Z* = 4, 8663 unabhängige Reflexe, *R*₁ = 0.0744 und *wR*₂ = 0.1981 für 5554 beobachtete [*I* > 2σ(*I*)] Reflexe. CCDC-183553 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk). Das CF₃SO₃[−]-Anion ist entlang der C₂-Achse fehlgeordnet.

Zweistufige, stereoselektive Hydrazidoarylierung von 1,3-Cyclopentadien**

Min-Liang Yao, Gunadi Adiwidjaja und Dieter E. Kaufmann*

Die erste Palladium-katalysierte Hydrophenylierung von Norbornen **1** wurde von Larock et al.^[1] 1989 publiziert; seitdem hat das große synthetische Potenzial der Hydroarylierung^[2] und insbesondere ihrer asymmetrischen Variante^[3] mit bicyclischen Alkenen zum einstufigen Aufbau von drei Asymmetriezentren eine Reihe von Folgearbeiten induziert. Das gilt in besonderem Maße für die Hydroarylierung der 7-aza- und oxabicyclischen Alkene **2**^[2b–d,3c] (Schema 1), da diese



Schema 1. (Hetero)norbornene **1–3** als Ausgangsmaterialien für Hydroarylierungsreaktionen.

Syntheseroute auch in der asymmetrischen Variante schnell zu dem biologisch hochaktiven Alkaloid Epibatidin^[4] und seinen Analoga führt. Da wir sowohl an der Hydroarylierung bicyclischer Alkene selbst wie an dem anschließenden Einsatz dieser Produkte zur stereoselektiven Synthese substituierter Cyclopentanderivate interessiert sind, haben wir die Hydroarylierung mit nachfolgender reduktiver Spaltung der gut zugänglichen^[5] 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptene **3** untersucht,^[6] bei denen die N–N^[7] oder C–N-Bindung^[8] eine Sollbruchstelle darstellt.

Kürzlich haben wir über die erste Palladium-katalysierte Hydroarylierung von **4**, eines N,N'-Diethoxycarbonyl-substituierten Derivats von **3**, unter Verwendung von Triethylamin als Base berichtet.^[6] Die anschließende selektive N–N-Spaltung eröffnet einen hochstereoselektiven Weg zu *trans*-4-Aryl-*cis*-1,3-diaminocyclopentanen **6** (Schema 2).

Dieses Ergebnis veranlasste uns, die Hydroarylierung der sterisch stärker gehinderten und starrereren tri- bzw. tetracyclischen Diels-Alder-Addukte von 1,3-Cyclopentadien mit den sehr reaktiven Azodienophilen 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion **7a** und 2,3-Phthalazin-1,4-dion **7b** zu untersuchen. Die

[*] Prof. Dr. D. E. Kaufmann, Dr. M.-L. Yao
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Clausthal
Leibnizstraße 6
38678 Clausthal-Zellerfeld (Deutschland)
Fax: (+49) 5323-72-2834
E-mail: dieter.kaufmann@tu-clausthal.de

Dr. G. Adiwidjaja
Mineralogisch-Petrographisches Institut
Universität Hamburg
Grindelallee 48
20146 Hamburg (Deutschland)

[**] Palladium-Catalyzed Reactions, 4; Teil 3 siehe Lit. [6]. Der Bayer AG, Leverkusen, und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.