

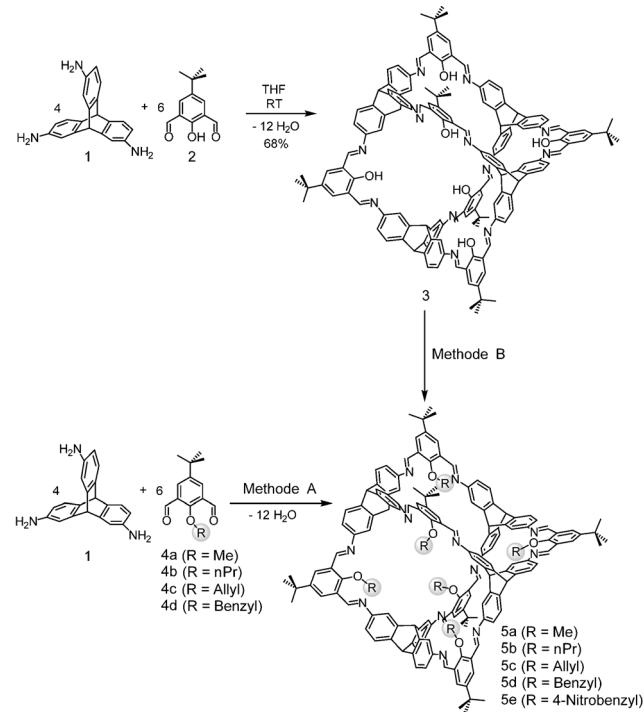
# Postmodifizierung der Hohlräume poröser formstabiler organischer Käfigverbindungen\*\*

Markus W. Schneider, Iris M. Oppel, Alexandra Griffin und Michael Mastalerz\*

Käfigverbindungen sind aus verschiedenen Gründen faszinierende Moleküle.<sup>[1]</sup> Man verwendet sie z.B. als definierte molekulare Reaktoren, um „ungewöhnliche“ Produkte zu erhalten,<sup>[2]</sup> oder zur Stabilisierung hochreaktiver Spezies in ihrem Inneren.<sup>[3–5]</sup> Kürzlich wurde gezeigt, dass Materialien, die ausschließlich aus organischen Käfigverbindungen aufgebaut sind, eine außerordentliche permanente Porosität aufweisen können, mit sehr hohen spezifischen Oberflächen und guten Gassorptionseigenschaften sowohl im kristallinen als auch im amorphen Zustand.<sup>[6–8]</sup>

Ein herausragendes Merkmal poröser Materialien auf Basis molekularer Käfige, das sie von anderen porösen ausgedehnten Netzwerkstrukturen wie Metall-organischen oder kovalent-organischen Gerüstverbindungen unterscheidet, ist die Löslichkeit der intrinsisch porösen molekularen Einheiten.<sup>[9]</sup> Dies eröffnet eine Reihe von Möglichkeiten, die mit ausgedehnten Netzwerkstrukturen nur schwierig zu erreichen oder gar unmöglich sind. So berichteten Cooper et al. über die Cokristallisation organischer Käfigverbindungen zu binären und ternären Systemen, die als poröse organische Legierungen betrachtet werden können.<sup>[10,11]</sup> Erst vor kurzem wurde gezeigt, dass organische Käfigverbindungen in mesoporösem Siliciumdioxid gezielt kristallisiert werden können.<sup>[12]</sup> Ein weiteres Beispiel „prozessierbarer“ Porosität wurde von unserer Gruppe demonstriert:<sup>[13]</sup> Verschiedene Käfigverbindungen können durch Sprühverfahren als Dünnfilme auf Quarz-Mikrowaagen (QMWs) aufgetragen werden. Die modifizierten QMWs zeigen sehr gute Affinitäten für verschiedene aromatische Analytsubstanzen.

2008 haben wir die Eintopfsynthese der *endo*-funktionalisierten [4+6]-Käfigverbindung **3** durch Reaktion von vier Molekülen Triamin **1** und sechs Molekülen Salicyldialdehyd **2** vorgestellt (Schema 1).<sup>[14]</sup> Was diese Käfigverbindungen von anderen unterscheidet, ist, dass die sechs Hydroxyfunktionen



**Schema 1.** Zwei Ansätze für die Synthese der Käfigverbindungen **5a–5e** mit modifizierter Kavität. Methode A: Direkte Methode durch zwölf-fache Imirkondensation. Methode B: Postsynthetische Modifizierung durch sechs-fache Williamson-Ethersynthese. Reaktionsbedingungen, Ergebnisse und Ausbeuten finden sich in Tabelle 1 und in den Hintergrundinformationen.

ins Innere der Kavität weisen. Dieses Strukturmotiv ist bei organischen Käfigverbindungen relativ selten, und die weitere Funktionalisierung des Molekülhohlraums durch Reaktionen an den Hydroxygruppen blieb bis dato eine „synthetische Lücke“. Hier präsentieren wir eine einfache Synthesemethode zur Modifizierung der Hohlräume der Käfigverbindungen, wodurch sich die Porenstruktur des resultierenden Festkörpers justieren lässt.

Zunächst haben wir versucht, **5a** auf direktem Weg durch Reaktion des *O*-methylierten Salicyldialdehyds **4a** mit Triamin **1** herzustellen (Methode A in Schema 1).<sup>[14]</sup> Die Zielverbindung **5a** konnte aber nur in geringen Mengen im MALDI-TOF-Massenspektrum des Rohprodukts nachgewiesen werden.<sup>[14]</sup> **5a** kann nicht durch säulenchromatographische Methoden getrennt werden.<sup>[15]</sup> Weitere Optimierungsversuche der Reaktionsbedingungen lieferten kein vernünftiges Syntheseprotokoll, um **5a** in annehmbaren Ausbeuten zu isolieren (nie über 17%). Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Rohprodukts (Abbildung 1b) verdeutlicht die hohe

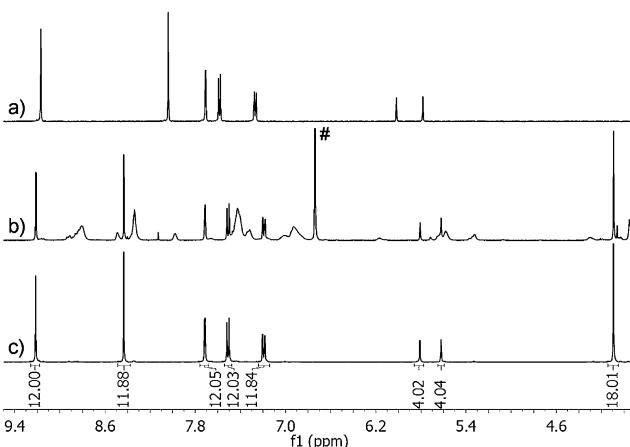
[\*] Dipl.-Chem. M. W. Schneider, Dr. M. Mastalerz  
Universität Ulm, Organische Chemie II & Neue Materialien  
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)  
E-Mail: michael.mastalerz@uni-ulm.de

Prof. Dr. I. M. Oppel  
Anorganisch-Chemisches Institut, RWTH Aachen  
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)

Dr. A. Griffin  
Oxford Diffraction (Agilent Technologies) Yarnton (Großbritannien)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt MA4061/5-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie C. Egger (Universität Ulm) für die Messung der Stickstoffsorptionsisothermen und S. Blessing (Universität Ulm) für die Aufnahme der PXRD-Daten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208156> zu finden.



**Abbildung 1.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von a) Käfigverbindung **3**, b) dem Rohprodukt der Reaktion von **4a** und **1** (Methode A) (das mit # gekennzeichnete Signal ist den aromatischen Protonen des Mesitylen zuzuordnen, welches als interner Standard hinzugefügt wurde, um die Menge an gebildetem **5a** zu quantifizieren) und c) reinem **5a** (Methode B). Spektrum (a) wurde in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bei 373 K, Spektren (b) und (c) wurden in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gemessen. Vollständige Spektren und Signalzuordnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.

Komplexität des Produktgemischs. In ähnlicher Weise verliefen die Reaktionen des Triamins **1** mit Salicyldialdehyden **4b–4d** sehr unbefriedigend. Diese schlechten Ergebnisse brachten uns dazu, einen indirekten Weg einzuschlagen (Methode B in Schema 1), nämlich die Modifikation des Käfighohlraumes durch Einführung von Substituenten erst nach dem Aufbau des Käfiggrundgerüsts.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit der Einführung von Methylgruppen durch sechsfache Williamson-Ethersynthese. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen (1.2 Äquiv. MeI, DMF,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 70°C, 16 h) konnten wir **5a** in 82 % Ausbeute isolieren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der sauberen Verbindung **5a** (Abbildung 1c) zeigt eindeutig eine vollständige Umsetzung der sechs Hydroxygruppen durch ein charakteristisches Signal der Protonen der Methoxyreste, die bei  $\delta = 4.09$  ppm mit einem Integral von 18H in Resonanz treten. Die Reinheit und Integrität der Verbindung wurde weiterhin durch MS-, IR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse (Hintergrundinformationen) sowie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (siehe unten).

Um die Anwendungsbreite der Williamson-Ethersynthese herauszufinden, wurden verschiedene Alkylhalogenide in der Reaktion getestet (Schema 1, Tabelle 1). Für alle Reaktionen, deren Alkylhalogenide verschieden von Methyliodid sind, fanden wir, dass DMSO ein besseres Lösungsmittel ist als DMF. Somit waren wir in der Lage, *n*-Propyl, (**5b**), Allyl- (**5c**) und Benzyl-Substituenten (**5d**) in guten Ausbeuten von 63–81 % einzuführen (Hintergrundinformationen). Mit 4-Nitrobenzylbromid als Reagens konnte **5e** in nur 12 % Ausbeute isoliert werden, was höchstwahrscheinlich auf die Instabilität des Produkts zurückzuführen ist.

Die Verbindungen **5a–5d** wurden durch Stickstoffsorption bei 77 K untersucht, um den Einfluss der eingeführten Reste auf die effektive spezifische Oberfläche (nach dem Brunauer-Emmett-Teller-Modell, kurz BET) zu evaluieren.

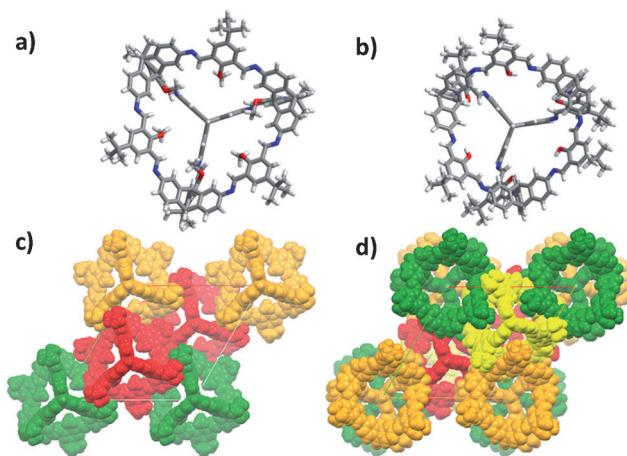
**Tabelle 1:** Ausbeuten und spezifische Oberflächen postmodifizierter Käfigverbindungen **5a–5e**.

Verbindung	Ausbeute <sup>[a]</sup> Methode A [%]	Ausbeute <sup>[b]</sup> Methode B [%]	$S\text{O}_{\text{BET}}^{[c]}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	$V_{\text{pore}}^{[d]}$ [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]
<b>5a<sup>am</sup></b>	17	81	824	0.43
<b>5a<sup>cr(200)<sup>[e]</sup></sup></b>	–	–	741	0.38
<b>5a<sup>cr(rt)<sup>[f]</sup></sup></b>	–	–	1700	0.71
<b>5b</b>	24	63	494	– <sup>[g]</sup>
<b>5c</b>	23	76	333	– <sup>[g]</sup>
<b>5d</b>	38	81	119	– <sup>[g]</sup>
<b>5e<sup>[h]</sup></b>	– <sup>[g]</sup>	12	– <sup>[g]</sup>	– <sup>[g]</sup>

[a] Ermittelt durch Integration charakteristischer Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts verglichen mit Mesitylen als interner Standard. [b] Ausbeute der isolierten Produkte. [c] BET-Oberfläche, ermittelt durch Stickstoffsorption bei 77 K. [d] Berechnet durch NLDFT. [e] Aktiviert bei 200°C. [f] Aktiviert bei Raumtemperatur. [g] Nicht gemessen. [h] Die Verbindung ist nicht stabil und zerfällt innerhalb weniger Stunden.

Alle Proben wurden vor den Messungen bei 200°C und  $6 \times 10^{-2}$  mbar für 3 h ent gast. Wie erwartet, zeigte sich mit zunehmender Größe der eingebrachten Reste eine Abnahme der spezifischen Oberflächen. Zum Beispiel ergab die Messung der allylierten Käfigverbindung **5b** eine deutlich niedrigere BET-Oberfläche ( $491 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) als bei der methylierten Käfigverbindung **5a** ( $824 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Die allylierte Verbindung **5c** zeigte eine etwas geringere Oberfläche ( $333 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) als **5b**. Bei Verbindung **5d** mit den sterisch anspruchsvollen Benzylsubstituenten ist der Hohlraum fast vollständig ausgefüllt, was zu einer geringen BET-Oberfläche von  $119 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  führt. Untersuchungen der Materialien nach durchgeführter Gassorption durch Pulverröntgenaufnahmen (PXRD) ergaben, dass alle Proben amorph sind (Hintergrundinformationen). Es wurde bereits vorher berichtet, dass die permanente Porosität Peripherie-substituierter [4+6]-Käfigverbindungen deutlich von der Morphologie der Materialien abhängt,<sup>[7d, 16]</sup> was uns ermutigte, kristalline Materialien der postmodifizierten Käfigverbindungen zu generieren.

Geeignete Einkristalle von **5a** zur Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abdampfen einer konzentrierten THF-Lösung erhalten werden (Abbildung 2, links). Sechs Moleküle **5a** kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$ .<sup>[17]</sup> Weil einige in den Hohlräumen eingeschlossene THF-Moleküle nicht ausreichend verfeinert werden konnten, wurde zur Strukturlösung die Elektronendichte fehlgeorderter Lösungsmittelmoleküle (64 % der Elementarzelle) durch die SQUEEZE-Funktion entfernt.<sup>[18]</sup> Alle Hydroxyprotonen in **5a** wurden durch Methylgruppen ersetzt. Im Gegensatz zur Kristallstruktur von **3** führt dies zu einer Abstoßung der freien Elektronenpaare der Iminstickstoffatome und der Sauerstoffatome, was dazu führt, dass die Iminstickstoffatome mit ihren freien Elektronenpaaren nach außen der formstabilen Kavität zeigen. Sehr interessant sind strukturelle Ähnlichkeiten zur Kristallstruktur von **3**.<sup>[7d]</sup> Zunächst einmal sind die molekularen Symmetrien ( $C_3$ ) und die Abmessungen sehr ähnlich. Die inneren Triptycen-Brückenkopfprotonen bilden einen leicht verzerrten Tetraeder mit einer mittleren Kantenlänge von 11.4 Å (für **3** ist es 10.4 Å). Die sechs Methylkohlenstoffatome bilden ein verzerrtes Oktaeder mit einer mittleren Kantenlänge von 8.53 Å. Die Sauerstoffatome

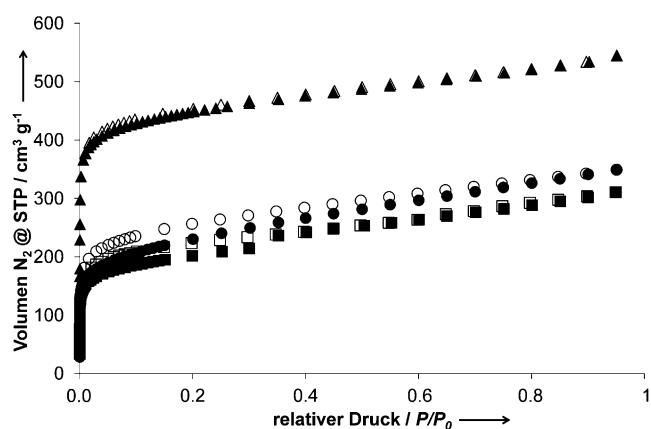


**Abbildung 2.** Einkristall-Röntgenstrukturen von **3** (rechts) und **5a** (links). a,b)  $C_3$ -symmetrisches Molekül. c,d) Packung. In (a) und (b) sind die Atome wie folgt farblich dargestellt: grau C, weiß H, blau N, rot O. In (c) und (d) sind die Moleküle farblich unterschiedlich dargestellt, um das Packungsmuster hervorzuheben.

bilden ein Oktaeder mit einer Kantenlänge von 9.70 Å. Wie bereits erwähnt, kristallisiert **5a** in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$ , wohingegen **3** in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  kristallisiert. Einige Abmessungen der Elementarzellen sind vergleichbar: Für **3** sind die  $a$ - und  $b$ -Achse 29.15 Å lang, für **5a** ist es 30.37 Å. Auch die Packung der Moleküle ist vergleichbar (Abbildung 2c und d). Sehr vereinfacht kann man sich vorstellen, dass die Entfernung der gelb dargestellten Moleküle sowie der oberen Lage (grün und orange dargestellte Moleküle) in Abbildung 2d zu einer sehr ähnlichen Anordnung wie in Abbildung 2c führt.

Als Konsequenz enthält die Elementarzelle von **3** die doppelte Zahl von Molekülen wie die Elementarzelle von **5a**, und die  $c$ -Achse ist mit 58.52 Å etwa doppelt so lang wie bei **5a** (25.85 Å). Die berechnete Dichte nach In-silico-Entfernung der enthaltenen Solvensmoleküle ist mit 0.55 g cm<sup>-3</sup> sehr gering für einen Festkörper, was als ein Hinweis auf mögliche Porosität gewertet werden kann.<sup>[19]</sup> Für **3** war die Dichte mit 0.51 g cm<sup>-3</sup> in einem ähnlichen Bereich.

Die kristalline Verbindung **5a** wurde durch Stickstoffadsorption bei 77 K untersucht. Wurde kristallines **5a** vor der Messung der Sorptionsisothermen analog zu dem direkt aus der Synthese erhaltenen Material **5a** behandelt (200°C und  $6 \times 10^{-2}$  mbar für 3 h), so findet sich kein signifikanter Unterschied in der Form der Isothermen, der spezifischen Oberfläche, dem Mikroporenvolumen und der Porengrößenverteilung (Abbildung 3 und Tabelle 1). Untersuchungen der Probe mit PXRD nach erfolgter Messung zeigten deutlich, dass das Material amorph wurde, was die Ähnlichkeit der Sorptionsdaten erklärt. Der Verlust der Kristallinität während des Desolvatisationsprozesses ist häufig von einem Verlust an Porosität begleitet, was insbesondere bei extrinsisch porösen Kristallen beobachtet wurde. Wir haben kürzlich beschrieben, wie sich dieser Verlust durch sorgfältigen Austausch von Lösungsmitteln verhindern lässt.<sup>[20]</sup> Diese Methode zur schonenden Desolvatisierung haben wir für kristallines **5a** angewendet, sodass sich dieses bei Raumtempe-



**Abbildung 3.** Stickstoffisorptionsisothermen der Käfigverbindung **5a** bei 77 K. Geschlossene Symbole: Adsorption; offene Symbole: Desorption. Kreise: amorphes Material. Quadrate: Kristalle, desolvatisiert bei 200°C; Dreiecke: Kristalle, aktiviert bei Raumtemperatur nach Lösungsmittelaustausch.

ratur aktivieren lässt: Mit 1700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ist die gemessene spezifische Oberfläche etwa doppelt so hoch wie beim amorphen Material. Es soll erwähnt werden, dass dieser Wert höher ist als für das direkt synthetisierte Material der Käfigverbindung **3** (1377 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), aber kleiner als für kristallines Material von **3** (2071 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Folglich ist es der zweithöchste Wert, der bisher für intrinsisch poröse Materialien auf Basis organischer Moleküle berichtet wurde.<sup>[6]</sup> PXRD nach der Gassorption zeigte, dass das Material kristallin bleibt. Die Porengrößenverteilung hat in diesem Fall ein scharfes Maximum bei 10.3 Å, vergleichbar zur Verbindung **3**.<sup>[7d]</sup>

Es ist bekannt, dass die Adsorption von Gasmolekülen von Dispersionswechselwirkungen dominiert wird, insbesondere wenn der Adsorbent ein kovalentes organisches Material ist.<sup>[21]</sup> Folglich haben Oberfläche und Porengröße einen großen Effekt bei der Adsorption unpolarer Gase wie Methan. Wie vermutet, sind deshalb die Kurvenverläufe der Adsorptionswärmen für Methan für beide Verbindungen **3** und **5a<sup>cr</sup>(rt)** mit  $\Delta H_{ads}(3) = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta H_{ads}(5a) = 36 \text{ kJ mol}^{-1}$  sehr ähnlich (Tabelle 2). Dies deutet darauf hin, dass nur Dispersionskräfte wirken und deshalb das Material mit der höheren spezifischen Oberfläche (**3**, 2071 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>[7d]</sup> einen etwas besseren Effekt zeigt.

**Tabelle 2:** Vergleich von Gassorptionsdaten.

	Adsorbieretes Volumen (Gew.-%) bei 1 bar [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]				$\Delta H_{ads}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	
	CO <sub>2</sub> 273 K	CO <sub>2</sub> 283 K	CH <sub>4</sub> 263 K	CH <sub>4</sub> 273 K	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
	60.2 (11.8)	47.4 (9.3)	21.1 (1.5)	15.8 (1.1)	60.6 <sup>[a]</sup>	40.7 <sup>[c]</sup>
<b>3</b>						
<b>5a<sup>cr</sup>(rt)</b>	56.3 (11.0)	43.1 (8.4)	17.4 (1.2)	14.6 (1.0)	12.2 <sup>[b]</sup>	36.1 <sup>[d]</sup>

[a] Bei einem adsorbierten Volumen von 0.14 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. [b] Bei einem adsorbierten Volumen von 0.16 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. [c] Bei einem adsorbierten Volumen von 0.27 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. [d] Bei einem adsorbierten Volumen von 0.20 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

Die Natur der Oberflächenumgebung hat einen zusätzlichen Effekt bei der Adsorption polarer Gase. Da die Porenoberfläche von **3** mit den Hydroxygruppen polarer ist als die von Verbindung **5a** mit den Methoxygruppen, könnte dies einen kleinen, aber dennoch erkennbaren Effekt auf die Sorption von CO<sub>2</sub> haben. Tatsächlich zeigen beide Verbindungen sehr unterschiedliche Kurven für die Adsorptionswärmen der CO<sub>2</sub>-Adsorption (Hintergrundinformationen). Bei der polareren Verbindung **3** ist die Adsorptionswärme bei kleinen adsorbierten Volumina ( $V=0.14\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ) relativ hoch ( $\Delta H_{\text{ads}}=60\text{ kJ mol}^{-1}$ ) und fällt mit zunehmendem adsorbiertem Volumen ab ( $\Delta H_{\text{ads}}=25\text{ kJ mol}^{-1}$  bei  $V=0.8\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ), bevor sie sich schließlich einem Wert zwischen 25 und 27 kJ mol<sup>-1</sup> angleicht. Bei der weniger polaren Verbindung **5a<sup>cr(rt)</sup>** ist die Adsorptionswärme bei  $V=0.16\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  mit  $\Delta H_{\text{ads}}=12\text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich geringer als für **3**. Mit zunehmendem adsorbiertem Volumen nähert sich  $\Delta H_{\text{ads}}$  dem Wert 22 kJ mol<sup>-1</sup>.

Es wird angenommen, dass bei der Adsorption von CO<sub>2</sub> durch **3** bei geringen adsorbierten Volumina zusätzliche Wechselwirkungen der Hydroxygruppen mit den CO<sub>2</sub>-Molekülen über Wasserstoffbrücken auftreten können,<sup>[22]</sup> was die hohen  $\Delta H_{\text{ads}}$ -Werte von 60 kJ mol<sup>-1</sup> bei niedriger Oberflächenbelegung erklärt. Bei **5a<sup>cr(rt)</sup>** besteht hingegen keine Möglichkeit zur Ausbildung solcher Wasserstoffbrücken, was sich in den niedrigen Anfangswerten für  $\Delta H_{\text{ads}}$  von 12 kJ mol<sup>-1</sup> widerspiegelt. Diese Beispiele zeigen deutlich, dass durch die hier vorgestellte Methode die resultierenden Poren nicht nur bezüglich spezifischer Oberfläche, sondern auch hinsichtlich Funktionalität verändert werden können.

Zusammenfassend haben wir zum ersten Mal gezeigt, dass die Hohlräume poröser organischer Käfigverbindungen in guten Ausbeuten synthetisch modifiziert werden können. Die mehrfach vorhandenen reaktiven Stellen können quantitativ umgewandelt werden, was die Aufreinigung deutlich vereinfacht. Der hier vorgestellte Ansatz hat das Potenzial, die Bandbreite organischer Käfigverbindungen zu erweitern und eröffnet z. B. die Möglichkeit, poröse organische Legierungen mit verschiedenen Funktionalitäten herzustellen.<sup>[11]</sup> Es soll erwähnt werden, dass die postsynthetische Funktionalisierung ausgedehnter, unlöslicher poröser Netzwerke durch Ausbildung kovalenter Bindungen immer noch eine präparative Herausforderung ist.<sup>[23,24]</sup> Anders als mit unserem hier vorgestellten Ansatz ist die Umwandlung funktioneller Gruppen häufig nicht vollständig, und selten werden Umsetzungen > 90% erreicht.<sup>[25]</sup> Dies verdeutlicht einmal mehr den Vorteil der inhärenten Löslichkeit poröser Materialien auf Basis diskreter Moleküle gegenüber Netzwerkverbindungen.

Eingegangen am 10. Oktober 2012,  
veränderte Fassung am 19. Dezember 2012  
Online veröffentlicht am 19. Februar 2013

**Stichwörter:** Gassorption · Käfigverbindungen ·  
Poröse Materialien · Postsynthetische Modifizierung ·  
Supramolekulare Chemie

- [1] Übersichtsartikel über Koordinationskäfigverbindungen: a) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918; Übersichtsartikel über organische Käfigverbindungen: d) M. Mastalerz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5164–5175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042–5053; e) N. M. Rue, J. Sun, R. Warmuth, *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 743–768.
- [2] a) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470–3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438; b) B. Breiner, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 51–56; c) D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 349–358.
- [3] D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1991**, *30*, 1024–1027.
- [4] Z. Lin, J. Sun, B. Efremovska, R. Warmuth, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12864–12872.
- [5] P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697–1699.
- [6] Übersichtsartikel: a) M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10082–10091; b) N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10588–10597; c) A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1028–1030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 996–998; d) J. Tian, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1909–1919.
- [7] Beispiele kristalliner Materialien aus organischen Käfigverbindungen mit hohen spezifischen Oberflächen: a) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Basca, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973–979; b) M. W. Schneider, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4156–4160; c) M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078–1083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046–1051; d) M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 836–847; e) M. J. Boyds, M. E. Briggs, J. T. A. Jones, D. J. Adams, S. Y. Chong, M. Schmidtmann, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16566–16571.
- [8] Beispiele amorpher Materialien aus organischen Käfigverbindungen mit hohen spezifischen Oberflächen: a) J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5600–5603; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5492–5495; b) M. W. Schneider, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9861–9863.
- [9] J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 915–920.
- [10] a) J. T. A. Jones, T. Hasell, X. Wu, J. Basca, K. E. Jelfs, M. Schmidtmann, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. Trewin, F. Schiffman, F. Cora, B. Slater, A. Steiner, G. M. Day, A. I. Cooper, *Nature* **2011**, *474*, 367–371; b) T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 588–598.
- [11] T. Hasell, S. Y. Chong, M. Schmidtmann, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7266–7269; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7154–7157.
- [12] T. Hasell, H. Zhang, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5732–5737.
- [13] M. Brutschy, M. W. Schneider, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6049–6052.
- [14] M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756–4758.
- [15] Es wurde berichtet, dass ein ähnlich verknüpfter Käfig sogar in siedendem Wasser stabil ist: T. Hasell, M. Schmidtmann, C. A. Stone, M. W. Smith, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4689–4691. Dennoch wurde für keine Käfigverbindung basierend auf Iminbindungen gezeigt, dass diese in der Säulenchromatographie stabil sind.
- [16] M. W. Schneider, L. G. Lechner, M. Mastalerz, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7113–7116.

- [17] Daten wurden auf einem Oxford Diffraction SuperNova Atlas Dual System mit (Cu) Mikrofokusquelle und fokussierender Multiebenspiegeloptik gesammelt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und durch Kleinste-Quadrat-Anpassung (volle Matrix) an  $F^2$  verfeinert (SHELXTL-97).<sup>[26]</sup> Alle Nichtwasserstoffatome wurden durch die Verwendung anisotroper thermischer Parameter verfeinert. CCDC 904717 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Kristalldaten für **5a**:  $T = 100(2)$  K,  $C_{158}H_{140}N_{12}O_6$ ,  $M = 2302.82$ , trigonale Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = b = 30.374(4)$ ,  $c = 25.851(5)$  Å,  $V = 20655(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ ,  $D_C = 0.55$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.264$  mm<sup>-1</sup>,  $3.77^\circ < \Theta < 75.9^\circ$ , gemessene/unabhängige Reflexe 26726/13922 [ $R(\text{int}) = 0.0424$ ], Zahl der Daten/Parameter 10838/1/537, GOF 0.960, resultierender  $R$ -[ $I > 2\sigma(I)$ ],  $R1 = 0.0553$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1549$ , minimale/maximale Restelektronendichte 0.155/−0.226 e Å<sup>-3</sup>.
- [18] a) P. Van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194; b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2009**, *65*, 148.
- [19] K. J. Msayib, D. Book, P. M. Budd, N. Chaukura, K. D. M. Harris, M. Helliwell, S. Tedds, A. Walton, J. E. Warren, M. Xu, N. B. McKeown, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3323–3327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3273–3277.
- [20] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5345–5348; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5252–5255.
- [21] R. T. Yang, *Adsorbents. Fundamentals and Applications*, Wiley, Hoboken, **2003**.
- [22] A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10124–10129.
- [23] S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970–1000.
- [24] Ein Beispiel für postmodifizierte konjugierte mikroporöse Polymere: B. Kiskan, J. Weber, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 37–40.
- [25] Beispiele mit Umsetzungen > 90%: a) K. K. Tanabe, Z. Wang, S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508–8517; b) Y. Yoo, V. Varela-Guerrero, H.-K. Jeong, *Langmuir* **2011**, *27*, 2652–2657; c) M. Savonnet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, V. Lecocq, C. Pinel, D. Farruseng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4518–4519.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELXTL-97, Universität Göttingen, Germany **1997**.