

m, 1250 s (MeSi), 1177 m, 1026 s, br. (SiOSi), 970 m, 880 s, 847 m, 786 s (SiMe₂), 725 m, 581 w, 443 w; $\mu_{\text{eff}} = 4.46 \mu_B$.

Eingegangen am 12. Dezember 1997 [Z11258]

Stichwörter: Lanthanoide • Metall-Metall-Wechselwirkungen • N-Liganden • Palladium • Rhodium

- [1] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 41–107.
- [2] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074–1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1049–1067.
- [3] Kombinationen von Lanthanoïden und Metallen der 9. und 10. Gruppe sind selten. Beispiele für nichtdistale heterozweikernige Komplexe: a) L. F. Lindoy, H. C. Lip, H. W. Louie, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 778–780; b) C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 915–917; c) D. J. Schwartz, G. E. Ball, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6027–6040.
- [4] a) M. Oberthür, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1087–1091; b) M. Oberthür, G. Hillebrand, P. Arndt, R. Kempe, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 789–794.
- [5] Kristallstrukturanalysen von **2–4**: Allgemeines: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinstes-Quadrat-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93), graphische Darstellung: Schakal-92. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100884“ 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). – **2**: $0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$, gelbe Prismen, Raumgruppe $P2_1/c$, monoklin, $a = 13.146(3)$, $b = 11.787(2)$, $c = 32.939(7) \text{ \AA}$, $\beta = 90.80(3)^\circ$, $V = 5103.5(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.378 \text{ g cm}^{-3}$, 6056 gemessene, 3601 symmetriuneunabhängige Reflexe, davon 2726 beobachtet ($I \geq 2\sigma I$), $R = 0.052$, wR^2 (alle Daten) = 0.149, 511 Parameter. – **3**: $0.5 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$, gelbe Prismen, Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $a = 11.664(2)$, $b = 11.712(2)$, $c = 23.150(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.44(3)$, $\beta = 95.09(3)$, $\gamma = 115.65(3)^\circ$, $V = 2789.5(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.353 \text{ g cm}^{-3}$, 8185 gemessene, 8185 symmetriuneunabhängige Reflexe, davon 6799 beobachtet ($I \geq 2\sigma I$), $R = 0.048$, wR^2 (alle Daten) = 0.141, 539 Parameter. – **4**: $0.3 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$, hellgelbe Plättchen, Raumgruppe $P2_1/c$, monoklin, $a = 13.744(3)$, $b = 12.948(3)$, $c = 30.208(6) \text{ \AA}$, $\beta = 91.96(3)^\circ$, $V = 5373(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.323 \text{ g cm}^{-3}$, 10379 gemessene, 5528 symmetriuneunabhängige Reflexe, davon 4229 beobachtet ($I \geq 2\sigma I$), $R = 0.049$, wR^2 (alle Daten) = 0.154, 509 Parameter.
- [6] Die maximalen Auslenkungen betragen für **2** 0.07, für **3** 0.15 und für **4** 0.06 \AA .
- [7] Die negative Ladung der Aminopyridinato-Liganden ist nicht am Amido-Stickstoffatom lokalisiert.
- [8] Die magnetischen Momente wurden nach Evans bestimmt: a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005; b) J. L. Deutsch, S. M. Poling, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 167–168; c) J. Lölicher, R. Scheffold, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 646–647.
- [9] T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [10] Der Winkel zwischen den Vektoren parallel zum kürzesten Metall-Metall-Abstand und orthogonal zur Koordinationsebene des Rhodiumzentrums beträgt in **2** 50.6° und in **3** 26.9° .
- [11] Eine Nd-Rh-Einfachbindung im Sinne einer σ -Bindung ist hierbei nicht anzunehmen. Vorstellbar wäre eine Wechselwirkung des orthogonal zur Koordinationsebene ausgerichteten d_{z^2} -Orbitals mit dem Neodymatom.
- [12] Metall-Metall-Abstände für unverbrückte Einfachbindungen sind für die Kombinationen Ln-M (M = Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) unseres Wissens nicht beschrieben. Der Lu-Ru-Abstand in $[\text{Cp}_2(\text{thf})\text{LuRuCp}(\text{CO})_2]$ beträgt $2.955(2) \text{ \AA}$: I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboinikov, E. B. Chuklanova, N. I. Kirillova, A. K. Shestakova, I. N. Parshina, A. I. Gusev, G. K.-I. Magomedov, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3156–3166. Der kürzeste Metall-Metall-Abstand in verbrückten Systemen wurde bei $[\text{Cp}_2^*\text{Yb}(\mu\text{-H})(\mu\text{-CH}_3)\text{Pt}(\text{dippe})]^{[3c]}$ festgestellt und beträgt $3.388(9) \text{ \AA}$. $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, dippe = $(i\text{Pr})_2\text{P}(\text{CM}_2)_2\text{P}(i\text{Pr})_2$.
- [13] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539; b) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581–587; c) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 643–654.
- [14] R. E. Rükle, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769–5778.
- [15] A. Spannenberg, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 824–827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 832–835.
- [16] a) H. Sasai, T. Arai, Y. Satow, K. N. Houk, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6194–6198; b) T. Arai, Y. M. A. Yamada, N. Yamamoto, H. Sasai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1369–1372.

Selbstorganisation von zehn kleinen molekularen Komponenten zu nanometergroßen makrotricyclischen Komplexen**

Makoto Fujita,* Shu-Yan Yu, Takahiro Kusukawa, Hidenori Funaki, Katsuyuki Ogura und Kentaro Yamaguchi

Übergangsmetallzentren mit bestimmten Koordinationsgeometrien sind oft für das rationale Design und die Gestaltung hochgeordneter supramolekulärer Strukturen eingesetzt worden.^[1] Wir haben gezeigt, daß die einfache Kombination der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie von Palladium (90° -Bindungswinkel) mit verbrückenden Liganden auf Pyridinbasis durch Selbstorganisation quantitativ zu diskreten, organischen Gerüststrukturen^[2] wie „molekularen Quadraten“^[3, 4] oder adamantanartigen Käfigen führt.^[5] Hier berichten wir über die effiziente Selbstorganisation von zehn kleinen Komponenten zu nanometergroßen Makrotricyclen: Bei der Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ **1** mit dem Tripyridylmethan **2**^[6] bildet sich sofort durch Selbstorganisation der nanometergroße, makrotricyclische Komplex **3**, bei dem vier Liganden durch sechs Metallionen zusammengehalten werden (Schema 1). In einem ähnlichen Selbstorganisationspro-

[*] Prof. Dr. M. Fujita,^[+] Dr. S.-Y. Yu, Dr. T. Kusukawa
Coordination Chemistry Laboratories, Institute for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki 444-8585 (Japan)

Fax: (+81) 564-55-5245
E-mail: mfujita@ims.ac.jp

H. Funaki, Prof. Dr. K. Ogura
Department of Applied Chemistry
Faculty of Engineering, Chiba University
Yayoicho, Inageku, Chiba 263 (Japan)

Prof. Dr. K. Yamaguchi^[++]
Chemical Analysis Center, Chiba University
Yayoicho, Inageku, Chiba 263 (Japan)
Fax: (+81) 43-290-3813
E-mail: yamaguchi@crystal.cac.chiba-u.ac.jp

[+] Prof. Fujita ist auch bei der Japan Science and Technology Corporation (JST) tätig und betreut das Core-Research-for-Evolutional-Science-and-Technology (CREST)-Projekt der JST am Institute for Molecular Science.

[+++] Kristallstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde durch das CREST-Projekt der JST unterstützt. S.-Y.Y. dankt der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft für ein Postdoktorandenstipendium.

zeß von zehn Komponenten entsteht der nanometergroße Makrotricyclus **5** aus **1** und Tris(3-pyridyl)-1,3,5-triazin **4** (Schema 2). In der letzten Zeit sind einige Arbeiten über die Metallionen-gesteuerte Selbstorganisation zu nano-metergroßen Makrocyclen erschienen,^[7,8] allerdings wurden ihre Struktu-ren häufig nur aus den spektroskopischen Daten abgeleitet.^[8] Die Struktu-

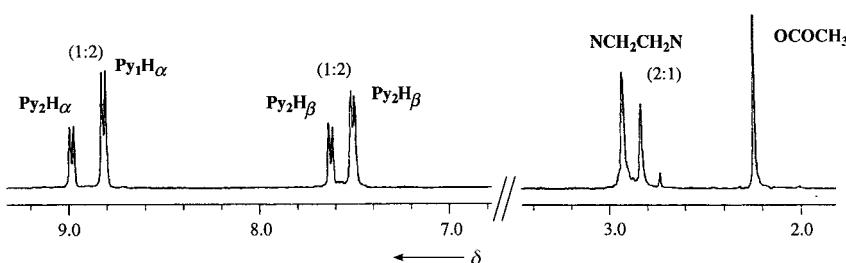
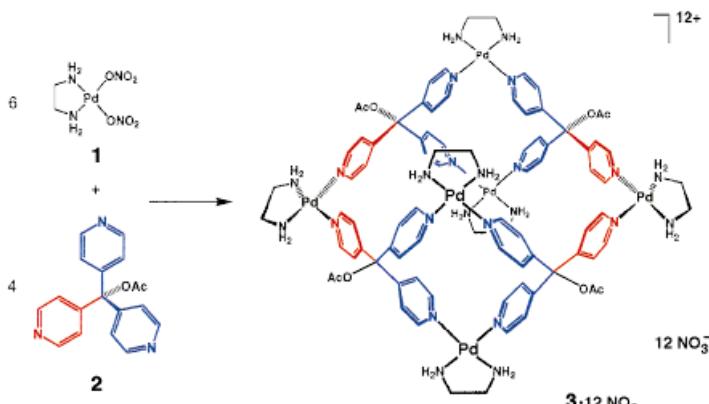
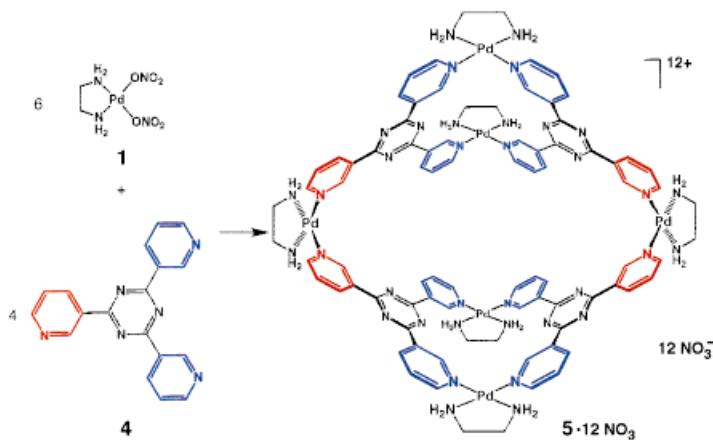


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, D_2O).



Schema 1. Synthese von **3**.



Schema 2. Synthese von **5**.

ren der Makrotricyclen **3** und **5** wurden hingegen eindeutig über Kristallstrukturanalysen bestimmt.

Der Ligand **2** (1 Äquiv.) wurde in einer wässrigen Lösung von **1** (1.5 Äquiv.) suspendiert, und die Mischung wurde auf 70°C erhitzt.^[9] Nach 40 min erhielt man eine farblose, klare Lösung. Die NMR-Analyse der Lösung (die Reaktion wurde hierfür in D_2O durchgeführt) ergab, daß die Komponenten bei der Selbstorganisation quantitativ umgesetzt wurden. Bei Zugabe einer wässrigen NaClO_4 -Lösung wurde **3**·12 ClO_4^- in 85% Ausbeute erhalten. Bei Verwendung von Ethanol/Wasser als Lösungsmittel erhielt man das Produkt nach mehrtagigem Kühlen auf ca. 5°C direkt aus der Lösung als NO_3^- -Salz. Die Elementaranalyse war in Einklang mit den Summenformeln **3**·12 ClO_4^- ·8 H_2O bzw. **3**·12 NO_3^- ·12 H_2O . Die NMR-Spektren von **3** enthielten nur ein Signal für die Acetoxygruppe (^1H -NMR: $\delta = 2.24$ (Abb. 1); ^{13}C -NMR: $\delta =$

20.80), doch zeigte sich, daß im selbstorganisierten Produkt zwei nichtäquivalente Pyridylgruppen im Verhältnis 2:1 vorliegen (z.B. PyH_a : ^1H -NMR: $\delta = 8.98$ und 8.81 (Abb. 1); ^{13}C -NMR: $\delta = 151.8$ und 151.6). Ferner wurden zwei unterschiedliche $\{\text{Pd}(\text{en})\}$ -Einheiten im Verhältnis 2:1 detektiert (^{13}C -NMR: $\delta = 46.86$ und 46.82). Folglich stimmen die NMR-Befunde mit der Struktur von **3** vollständig überein, d.h., die in Schema 1 blau und rot dargestellten Pyridylgruppen sind inäquivalent, doch sind alle Acetylgruppen äquivalent.

Die etwas ungewöhnliche M_6L_4 -Struktur wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Einen geeigneten Einkristall erhielten wir aus einer Ethanol/Wasser-Lösung von **3**·12 NO_3^- nach zehntätigem Aufbewahren bei Raumtemperatur. Das Kugel-Stab-Modell (Abb. 2) entspricht der von uns

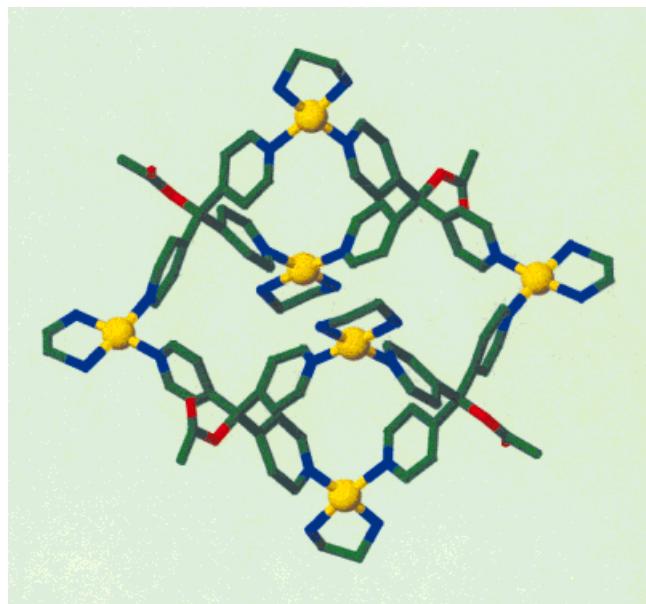


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall.

vorgeschlagenen Struktur. Am bedeutsamsten ist hierbei, daß dieses Molekül, trotz der geringen Größe seiner Komponenten, Abmessungen im Nanometerbereich aufweist, nämlich annähernd $30 \times 23 \times 22 \text{ \AA}^3$; der größte Pd-Pd-Abstand beträgt 19.2 Å. Die Aufsicht auf **3** (Abb. 3, oben) läßt einen annäherungsweise elliptischen Hohlraum (Haupt- und Nebenachse 14 bzw. 5 Å) erkennen. In der Seitenansicht (Abb. 3, unten) erkennt man auch eine makrocyclische zweikernige Struktur mit einem Pd-Pd-Abstand von 9.2 Å.

Gemäß Schema 2 bildet sich auch der Makrotricyclus **5** durch einen Selbstorganisationsprozeß. Der Ligand **4**

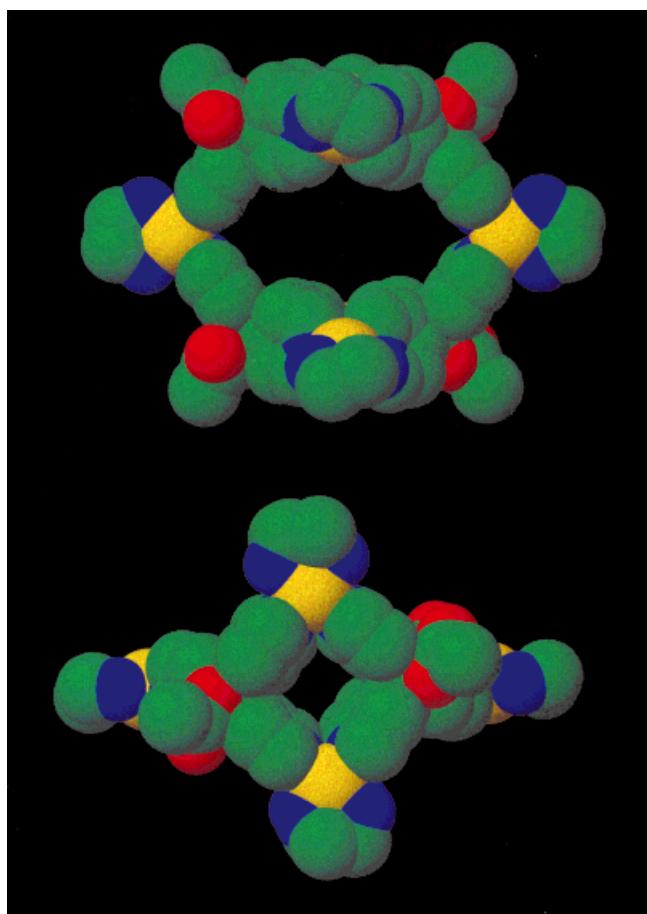


Abb. 3. Kalottenmodell der Struktur von **3** im Kristall. Oben: Aufsicht, unten: Seitenansicht.

(0.1 mmol) wurde hierfür 0.5 h bei 70 °C mit **1** (0.15 mmol) in Wasser (1.5 mL) umgesetzt.^[9] Das so erhaltene Produkt wurde aus Wasser/Methanol umkristalliert und lieferte reines **5·12NO₃** in 81 % Ausbeute. Die spektroskopischen Befunde stimmten vollständig mit der nanometergroßen makrotricyclischen Struktur von **5** überein, die ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde (Abb. 4). Ob-

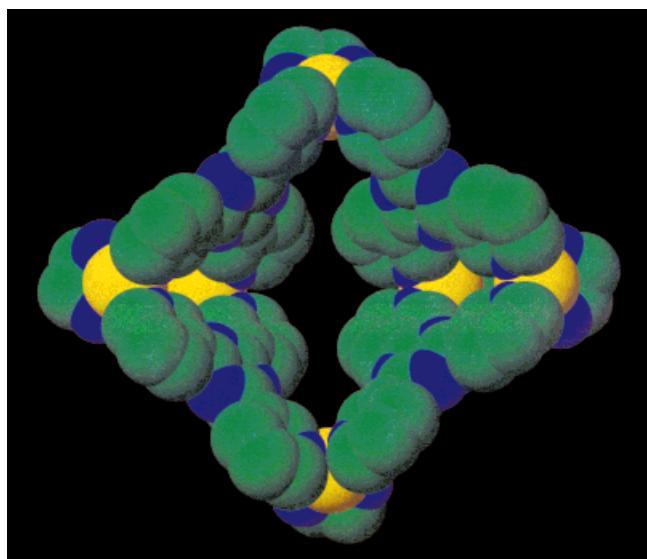
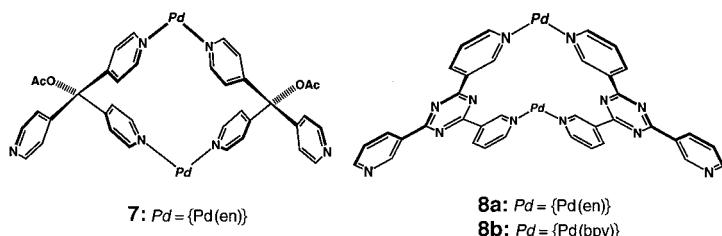


Abb. 4. Kalottenmodell von **5**.

wohl von gleicher Topologie, weist der Makrotricyclus **5** eine andere Molekülgestalt als **3** auf: **5** hat eine schüsselartige Struktur mit Abmessungen von annähernd 27 × 24 × 14 Å³ und mit einem größten Pd-Pd-Abstand von 19.1 Å.

Der vorgeschlagene Reaktionsweg für die Bildung von **3** und **5** verläuft über Selbstanordnung in zwei Schritten. Zunächst beteiligen sich zwei Pyridylgruppen der Liganden **2** oder **4** an der Bildung eines zweikernigen Makrocyclus (**7**



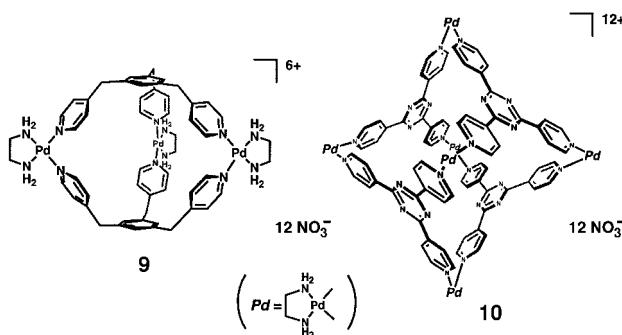
bzw. **8a**) mit zwei freien Pyridylgruppen. Diese Pyridylgruppen werden im zweiten Schritt durch {Pd(en)}-Einheiten intermolekular verknüpft, wodurch die große, makrotricyclische M₆L₄-Struktur entsteht. Dieser Reaktionsweg erscheint recht plausibel, da Bis(4-pyridyl)methan einen Verbindung **7** entsprechenden, zweikernigen Makrocyclus liefert.^[10] Außerdem wurde die zweikernige Zwischenstufe **8b** erhalten, wenn man den en-Liganden durch 2,2'-Bipyridin (bpy) ersetzte. Diese Zwischenstufe konnte nach der Umsetzung von [Pd(NO₃)₂(bpy)] **6** mit **4** aus der nicht aufgearbeiteten Reaktionslösung in Form von Einkristallen isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abb. 5).^[11]



Abb. 5. Struktur von **8b** im Kristall.

Bemerkenswerterweise können die Komplexe **3** und **5** Dicarboxylat-Ionen binden: Die Signale der aromatischen Protonen des Dianions von 1,4-Phenyldiessigsäure in D₂O wurden bei der Komplexierung mit einer äquimolaren Menge an **3** oder **5** signifikant zu hohem Feld verschoben ($\Delta\delta = -0.29$ bzw. -1.60). Ein anderes Dicarboxylat, Natriumterephthalat, wurde ebenfalls im Hohlraum gebunden ($\Delta\delta = -0.13$ und -0.44 nach Zugabe von **3** bzw. **5**). Für die Wirtverbindung **3** ist die Komplexierung wahrscheinlich durch die elektrostatische Anziehung zwischen den negativen (COO⁻) und positiven Ladungen (Pd²⁺) bedingt, denn ein einfaches Monocarboxylat wie *p*-Methoxyphenylacetat wird von **3** kaum komplexiert. Dieses wurde hingegen von der Wirtverbindung **5** ebenfalls gebunden ($\Delta\delta = -1.20$ und -1.35 für die aromatischen Protonen). Die große, schüsselförmige

Struktur von **5**, die von 16 Arenringen gebildet wird, stellt also einen sehr wirksamen Hohlraum für die molekulare Erkennung bereit. Es ist bemerkenswert, daß die Selbstorganisation von **3** und **5** von einem subtilen thermodynamischen Gleichgewicht abhängt. Ihre Strukturen sind nämlich von den 3D-Käfigstrukturen von **9**^[12] und **10**^[5a], über die früher berichtet



wurde, sehr verschieden, obwohl sehr ähnliche wie die hier verwendeten Liganden eingesetzt wurden.

Experimentelles

Selbstorganisation von **3**: **2** (0.1 mmol) wurde in einer wäßrigen Lösung (1.5 mL) von **1** (0.15 mmol) suspendiert, und die Mischung wurde 40 min auf 70 °C erhitzt. Sehr geringe Mengen eines unlöslichen Produkts wurden abfiltriert. Zum Filtrat wurde eine wäßrige Lösung von NaClO₄ (1M, 1.5 mL) gegeben. Sofort fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde, wobei man den Komplex **3**·12 ClO₄ in reiner Form in 85% Ausbeute erhielt. Farbloses Pulver; Schmp. > 300 °C; ¹H-NMR (300 MHz, D₂O, 25 °C, TMS): δ = 8.94 (d, J = 6.8 Hz, 8H; PyH_a), 8.80 (d, J = 6.8 Hz, 16H; PyH_a), 7.60 (d, J = 6.8 Hz, 8H; PyH_b), 7.49 (d, J = 6.8 Hz, 16H; PyH_b), 2.95 (s, 16H; NCH₂CH₂N), 2.83 (s, 8H; NCH₂CH₂N), 2.24 (s, 12H; CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O, 25 °C, TMS): δ = 171.1 (Cq), 152.4 (Cq), 151.8 (CH), 151.6 (CH), 149.0 (CH), 128.7 (CH), 124.7 (CH), 83.80 (Cq), 46.86 (CH₂), 46.82 (CH₂), 20.80 (CH₃); IR (KBr): 3450, 2940, 1652, 1123, 668, 622 cm⁻¹; C,H,N-Analyse: ber. für C₈₄H₁₀₈Cl₁₂N₂₄O₅₆Pd₆·8H₂O: C 28.36, H 3.51, N 9.45; gef.: C 28.35, H 3.32, N 9.24.

Kristallstrukturanalyse von **3**·12NO₃: Zu einer Ethanollösung (0.25 mL) von **2** (0.02 mmol) wurde eine wäßrige Lösung (0.25 mL) von **1** (0.030 mmol) gegeben. Man ließ die klare Lösung 10 d bei Raumtemperatur stehen und erhielt so Einkristalle von **3**·12NO₃. Schmp. > 300 °C; IR (KBr): 3451, 1617, 1383, 668, 599, 490, 456 cm⁻¹; C,H,N-Analyse: ber. für C₈₄H₁₀₈N₃₆O₄₈Pd₆·12H₂O: C 31.72, H 4.18, N 15.85; gef.: C 31.58, H 3.99, N 15.93. Ein versiegelter Einkristall (0.25 × 0.15 × 0.05 mm³) wurde auf eine Glaskapillare montiert. Alle Messungen wurden an einem Rigaku-RAXIS-II-Diffraktometer (mit Imaging-plate-Detektor) mit Graphit-monochromatisierter Mo_{Kα}-Strahlung durchgeführt. Die Daten wurden bei 173 K gesammelt. Das kristallographische Molekül enthält ein halbes Molekül **3**·12NO₃. C₈₄H₁₀₈N₃₆O₄₈Pd₆·12H₂O, M_r = 3180.57, monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), a = 19.450(7), b = 14.586(2), c = 26.40(1) Å, β = 94.13(4)°, V = 7470(3) Å³, ρ_{ber.} = 1.414 g cm⁻³, Z = 2, F(000) = 3224, μ(Mo_{Kα}) = 7.97 cm⁻¹, λ(Mo_{Kα}) = 0.71070 Å; 6703 gemessene Reflexe, 4121 beobachtete Reflexe (I > 3.50σ(I)); 723 Parameter; R1 = 0.131; wR2 = 0.161. Wegen der hohen Fehlerlohnung in den Gegenanlagen und den Wassermolekülen waren weitere Verfeinerungen nicht erfolgreich.^[13]

Selbstorganisation von **5**: **4** (0.1 mmol) wurde zu einer wäßrigen Lösung (1.5 mL) von **1** (0.15 mmol) gegeben und anschließend 30 min auf 70 °C erhitzt. Dies ergab eine klare, farblose Lösung, aus der nach Verdampfen des Lösungsmittels ein gelbliches, mikrokristallines Pulver erhalten wurde. Nach Umkristallisation aus Wasser/Methanol wurden farblose Mikrokristalle von **5**·12NO₃ erhalten (Ausbeute 81%): Schmp. > 300 °C; ¹H-NMR (500 MHz, D₂O, 25 °C, TMS): δ = 10.56 (d, J = 1.5 Hz, 8H), 9.93 (br. s, 4H), 9.27 (d, J = 4.9 Hz, 8H), 9.22–9.15 (m, 12H), 9.12 (d, J = 5.6 Hz,

4H), 7.9–7.8 (m, 12H), 3.2–2.8 (m, 24H; NCH₂CH₂N); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O, 25 °C, TMS): δ = 170.2 (Cq), 170.0 (Cq), 155.5 (CH), 155.2 (CH), 153.3 (CH), 153.1 (CH), 141.4 (CH), 141.3 (CH), 134.7 (Cq), 134.6 (Cq), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 47.8 (CH₂); IR (KBr): 3402, 3067, 1653, 1584, 1529, 1382, 1058, 803, 698 cm⁻¹; C,H,N-Analyse: ber. für C₈₄H₉₆N₄₈O₃₆Pd₆·12H₂O: C 31.44, H 3.77, N 20.95; gef.: C 31.38, H 3.65, N 20.81.

Kristallstrukturanalyse von **5**·12NO₃: Farblose Prismen wurden durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Wasser/Methanol über 2 Wochen bei Raumtemperatur erhalten. Ein versiegelter Einkristall von **5**·12NO₃ (0.40 × 0.20 × 0.10 mm³) wurde auf eine Glaskapillare montiert. Diffraktometer wie bei **3**. Die Daten wurden bei 173 K gesammelt. C₈₄H₉₆N₄₈O₃₆Pd₆·4H₂O, M_r = 3064.44, triklin, Raumgruppe P1, a = 20.17(1), b = 22.73(1), c = 19.17(1) Å, α = 95.68(5), β = 98.70(2), γ = 113.47(2)°, V = 7845(8) Å³, ρ_{ber.} = 1.297 g cm⁻³, Z = 2, F(000) = 3080, μ(Mo_{Kα}) = 7.51 cm⁻¹, λ(Mo_{Kα}) = 0.71070 Å; 18566 gemessene Reflexe, 15736 beobachtete Reflexe (I > 3.50σ(I)); 1460 Parameter; R1 = 0.133; wR2 = 0.179.^[13]

Eingegangen am 24. März 1998 [Z 11631]

Stichwörter: Metallacylen · Molekulare Erkennung · N-Liganden · Palladium · Supramolekulare Chemie

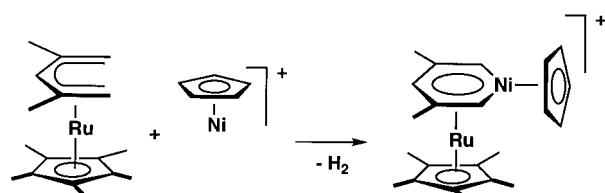
- [1] Übersichten: a) P. N. W. Baxter in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, Kap. 5; b) J. R. Fredericks, A. D. Hamilton in *Supramolecular Control of Structure and Reactivity* (Hrsg.: A. D. Hamilton), Wiley, New York, **1996**, Kap. 1.
- [2] a) M. Fujita in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-M. Lehn), Pergamon, Oxford, **1996**, Kap. 7; b) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 249–264; c) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1471–1482.
- [3] a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645–5647; b) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5589–5592; c) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Chem. Lett.* **1991**, 1031–1032; d) M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535–1536.
- [4] Analoga mit Phosphan-Schutzgruppen: a) P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4981–4982; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 502–518.
- [5] a) Ein adamantanartiger M₆L₄-Komplex: M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, 378, 469–471; b) adamantanartige M₄L₆-Komplexe: R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 851–853; R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *ibid.* **1994**, 106, 1697–1699 bzw. **1994**, 33, 1621–1623.
- [6] Einfach herstellbar durch Zugabe von 4-Pyridyllithium (2.5 Äquiv.) zu Ethyl-4-pyridincarboxylat (Et₂O, Raumtemperatur, 2.5 h) und anschließende Acetylierung mit Essigsäureanhydrid (50 Äquiv.) und 4-Dimethylaminopyridin (0.5 Äquiv.) bei Raumtemperatur über 3 d (Gesamtausbeute 22%). Schmp. 174–176 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.41 (d, J = 6.0 Hz, 6H), 7.09 (d, J = 6.0 Hz, 6H), 2.17 (s, 3H).
- [7] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10956–10962.
- [8] J. Manna, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8731–8732.
- [9] Das Erhitzen war für die Bildung einer homogenen Mischung notwendig. Eine NMR-Analyse (D₂O/CD₃OD) bestätigte, daß die Selbstorganisation in homogener Lösung bei Raumtemperatur sofort stattfindet.
- [10] M. Fujita, M. Aoyagi, K. Ogura, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246, 53–57.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **8b**: gelbliche Prismen, Abmessungen 0.08 × 0.20 × 0.25 mm³, C₅₆H₄₀N₁₆F₂₄Pd₂·CH₃CN, M_r = 1770.75, orthorhombisch, Raumgruppe C222₁ (Nr. 20), a = 13.280(5), b = 24.43(1), c = 20.869(3) Å, V = 6771(3) Å³, ρ_{ber.} = 1.737 g cm⁻³, Z = 4,

- $F(000) = 3512$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.46 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71070 \text{ \AA}$; 2802 gemessene Reflexe, 2219 beobachtete Reflexe ($I > 3.50\sigma(I)$); 502 Parameter; $R1 = 0.083$; $wR2 = 0.098$.^[13]
- [12] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649–1650.
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408575, -408576 und -408577 angefordert werden.

Der erste homoleptische Metallabenzol-Sandwichkomplex**

Ulli Englert, Frank Podewils, Ingo Schiffers und Albrecht Salzer*

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität „halboffener“ Metallocene haben wir bereits über die Insertion von Metallfragmenten in die Öffnung des Pentadienylliganden berichtet, die zur Bildung metallacyclischer Sechsringliganden führt (Schema 1).^[1, 2] Diese Reaktion kann entsprechend der Wade-Regeln als die Ergänzung eines *arachno*- zu einem *nido*-Cluster betrachtet werden. Die dabei



Schema 1.

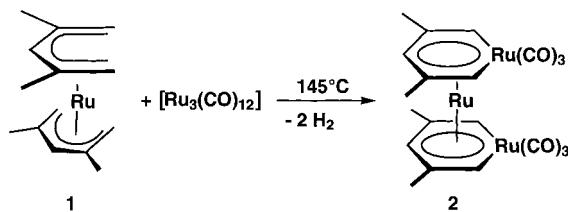
gebildeten Metallabenzole (Ersatz von CH gegen ein isolobales Metallfragment) gehören zu den sehr seltenen, aber auch interessantesten Metallacyclen der Übergangsmetalle.^[3] Einerseits werden sie als Zwischenstufen bei der Alkinoligomerisierung sowie der Synthese von Cyclopentadienylkomplexen vermutet,^[4] andererseits ist von fundamentalem Interesse, ob solche Metallabenzole aromatische Eigenschaften aufweisen.^[4–6]

Im Unterschied zu Metallacyclen sind Heterocyclen der Hauptgruppenelemente, wie etwa $[\text{C}_5\text{H}_5\text{BR}]^-$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$, die durch isolobale Ersatz von CH gegen BR⁻ oder P entstehen, seit nahezu 30 Jahren bekannt und gut untersucht. Sie eignen sich hervorragend als Liganden für Metall-Sandwichkomplexe.

[*] Prof. Dr. A. Salzer, Priv.-Doz. Dr. U. Englert, Dipl.-Chem. F. Podewils, I. Schiffers
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
D-52056 Aachen
Fax: (+49) 241-8888-288
E-mail: albrecht.salzer@ac.rwth-aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Nachdem wir kürzlich eine neue, sehr effiziente Synthese zur Herstellung des „offenen“ Ruthenocens $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}]$ **1** entwickelt hatten,^[7] haben wir auch die Reaktivität dieser Verbindung in Insertionsreaktionen mit ungesättigten Metallfragmenten untersucht. Überraschenderweise kommt es bei der Thermolyse von **1** in Gegenwart von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ nicht nur zur einfachen, sondern zur doppelten Insertion zweier $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Einheiten in alle vier *endo*-ständigen terminalen C-H-Bindungen (Schema 2). **2** ist unseres Wissens der erste



Schema 2.

Komplex, in dem zwei metallacyclische Liganden eines Übergangsmetalls eine sandwichartige Struktur aufbauen. Eine formale Zerlegung von **2** zeigt, daß $(\text{CO})_3\text{Ru}^-$ isolobal zu CH und BH⁻ ist, der metallorganische Ligand $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_3]^-$ also auch als Äquivalent des Boratabenzols $[\text{C}_5\text{H}_5\text{BH}]^-$ betrachtet werden kann.

Komplex **2** ist zitronengelb und luftstabil, zerfällt sich erst bei $T > 170^\circ\text{C}$ und läßt sich unzersetzt im Hochvakuum bei 90°C sublimieren. Die ¹³C-NMR-Signale der direkt am Metallzentrum gebundenen Kohlenstoffatome zeigen die für ungesättigte Metallacyclen typische Tieffeldverschiebung ($\delta = 128.3$), die allerdings weniger ausgeprägt ist als bei früheren Beispielen.^[2] Das Massenspektrum zeigt charakteristische Fragmente, die dem sukzessiven Verlust aller sechs CO-Gruppen entsprechen, sowie das Fragmentierungsprodukt Tetramethylruthenocen.

Große prismatische Kristalle von **2** lassen sich innerhalb weniger Stunden aus Benzol züchten. Die Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung^[8] bestätigt das Vorliegen eines Bis(metallabenzol)-Sandwichkomplexes (Abb. 1). Die beiden

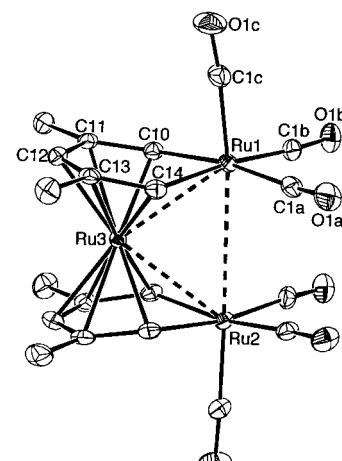


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (PLATON^[9]). Ausgewählte Bindungsängen [Å]: Ru1-Ru3 2.831(2), Ru2-Ru3 2.812(2), Ru1-Ru3 3.382(2), Ru1-C10 2.076(3), Ru1-C14 2.062(3), Ru1-C1a 1.965(3), Ru1-C1b 1.939(3), Ru1-C1c 1.863(3).