

- [11] H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1183–1184.
 [12] H. Knibbe, D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 839–845.
 [13] A. Weller in *The Exciplex* (Hrsg.: M. Gordon, W. R. Ware), Academic Press, New York, **1975**, S. 23–38.
 [14] N. Mataga in *The Exciplex* (Hrsg.: M. Gordon, W. R. Ware), Academic Press, New York, **1975**, S. 113–144.
 [15] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 351–361.
 [16] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486–1493.
 [17] S. G. Cohen, A. Parola, G. H. Parsons, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 141–161.
 [18] H. Miyasaka, M. Kiri, K. Morita, N. Mataga, Y. Tanimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1569–1582.
 [19] Das Azoalkan DBO zeigt eine außergewöhnlich langlebige Fluoreszenz (bis zu 800 ns), weist eine Singulettenergie von ca. 318 kJ mol⁻¹ auf und geht kein Intersystem Crossing ein; W. M. Nau, W. Adam, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2742–2743.
 [20] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1988**.
 [21] Protische Lösungsmittel hingegen führen zu einer *Zunahme* der Geschwindigkeitskonstante: So sind die Werte in wässriger Lösung und in Cyclohexan nahezu gleich groß. Dieser Effekt kann auf eine spezifische Solvatation (Wasserstoffbrückenbindungen) und auf die höhere Singulett-Anregungsenergie n,π^* -angeregter Zustände in protischen Lösungsmitteln zurückgeführt werden (vgl. hierzu λ_{\max} von DBO in Hexan (378 nm) und in Wasser (364 nm)).
 [22] T. R. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2081–2082.
 [23] P. S. Engel, A. Kitamura, D. E. Keys, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5015–5021.
 [24] W. Adam, A. Nikolaus, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2177–2179.
 [25] Für die quantitative Abschätzung der Freien Enthalpie des Elektronentransfers^[1] verwendeten wir $E_{\text{ox}}(\text{NEt}_3) = 0.96$ V (vs. gesättigte Kalomelektrode (SCE)),^[33] $E_{\text{p,red}}(\text{DBO}) = -2.8$ V (vs. SCE in Acetonitril, Quecksilbertropfselektrode (HMDE), diese Arbeit), $E^*(\text{DBO}^*) = 3.30$ eV,^[19] $E_{\text{red}}(\text{Ph}_2\text{CO}) = -1.83$ V (vs. SCE in Acetonitril)^[28] und $E^*(\text{Ph}_2\text{CO}^*) = 3.00$ eV.^[28] Für den Coulomb-Term nahmen wir einen Wert von -0.06 eV in Acetonitril an.
 [26] K. Kikuchi, Y. Takahashi, T. Katagiri, T. Niwa, M. Hoshi, T. Miyashi, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 403–408.
 [27] X. Allonas, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [28] P. J. Wagner, R. J. Truman, A. E. Puchalski, R. Wake, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7727–7738.
 [29] J. Gersdorf, J. Mattay, H. Görner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1203–1209.
 [30] P. Jacques, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, *56*, 159–163.
 [31] I. R. Gould, R. H. Young, L. J. Mueller, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8176–8187.
 [32] P. Jacques, X. Allonas, M. von Raumer, P. Suppan, E. Haselbach, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *111*, 41–45.
 [33] W. Adam, J. N. Moorthy, W. M. Nau, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6749–6756.
 [34] T. M. Bockman, S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2826–2830.
 [35] Y. P. Tsentalovich, H. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 729–733.
 [36] M. Hild, H.-D. Brauer, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1210–1216.
 [37] Die Emission von Singulett-Exciplexen n,π^* -angeregter Zustände wurde unseres Wissens noch nicht beschrieben.
 [38] E. Lippert, *Z. Naturforsch. A* **1955**, *10*, 541–545.
 [39] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465–471.
 [40] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220.
 [41] U. Maharaj, I. G. Czizmadia, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 946–948.
 [42] M. G. Ivanov, E. Z. Zhuravlev, Y. Dergunov, T. P. Elizarova, *Zh. Obshch. Khim.* **1990**, *60*, 1209–1212.
 [43] M. D. Harmony, T. L. Talkington, R. N. Nandi, *J. Mol. Struct.* **1984**, *125*, 125–130.
 [44] H. Shimamori, H. Uegaito, K. Houdo, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7664–7667.
 [45] M. Terazima, K. Okamoto, N. Hirota, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13387–13393.
 [46] Für Diisopropylsulfid lieferte die UHF-PM3-Rechnung $\mu_B = 2.1$ D und für den zugehörigen Exciplex $\mu_{AB} = 4.0$ D.
 [47] In der Hoffnung, einen „normalen“ Lösungsmitteleffekt beobachten zu können, haben wir auch Triphenylamin untersucht, das ein besserer Donor als Triethylamin ist (Tabelle 2). Allerdings war der Lösungsmitteleffekt mit diesem besseren Amin-Donor dem von Triethylamin sehr ähnlich. Obwohl dieses Ergebnis zum Teil damit zusammenhängen kann, daß die Zunahme der Molekülgröße bei Triphenylamin dem Einfluß der Donorenstärke entgegenwirkt [Gl. (1)], konnten wir keinen Wert für C abschätzen. Die UHF-PM3-Rechnung liefert nämlich kein Energieminimum für die Exciplex mit aromatischen Aminen, die sich von aliphatischen Aminen dadurch unterscheiden, daß sie als π - und nicht als n -Donoren fungieren; siehe: P. Jacques, X. Allonas, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 533–537.

Stereoselektive Synthese von Koordinationsverbindungen: Selbstorganisation einer polymeren Doppelhelix mit kontrollierter Chiralität**

Olimpia Mamula, Alex von Zelewsky,* Thomas Bark und Gérald Bernardinelli

Dem Aufbau helicaler Strukturen auf der Basis von Metallkoordinationsverbindungen wurde in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit zuteil. Von Piguet et al. liegt ein Übersichtsartikel über das Gebiet der Helicate vor,^[1] und es wurde über zahlreiche helicale Koordinationspolymere berichtet.^[2–13] Die meisten dieser unendlich langen Helices werden ausgehend von achiralen Liganden^[2–9] gebildet, was selbstverständlich zu Racematen aus *P*- und *M*-Helices führt. In einigen Fällen wird die Vorherbestimmung der Chiralität durch den Einsatz enantiomerenreiner Liganden^[10–13] erreicht.

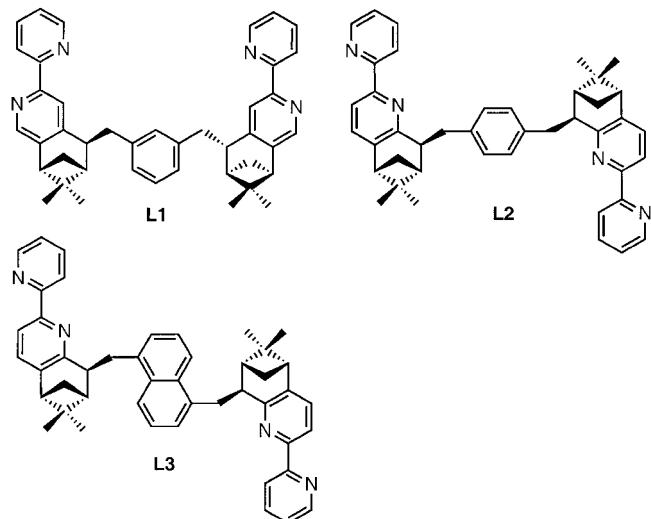
Im folgenden wird ein durch Selbstorganisation gebildetes Koordinationspolymer beschrieben, dessen Chiralität vorherbestimmt ist und das unseres Wissens das erste Beispiel für die Verflechtung zweier unabhängiger, einsträngiger Helicate zu einer unendlich langen, hochsymmetrischen Doppelhelix ist. Die beiden Strände dieser Doppelhelix sind weder durch chemische Bindungen verknüpft, noch werden sie durch intermolekulare Anziehungskräfte zusammengehalten, sieht man von unspezifischen van-der-Waals-Wechselwirkungen ab.

Wir haben kürzlich gezeigt, daß CHIRAGEN-Liganden^[14] zur Selbstorganisation helicaler Strukturen mit vorherbe-

[*] Prof. Dr. A. von Zelewsky, O. Mamula, T. Bark
 Institut für Anorganische Chemie
 Universität Fribourg, Pérolles
 CH-1700 Fribourg (Schweiz)
 Fax: (+41) 26-300-97-38
 E-mail: alexander.vonzelewsky@unifr.ch
 Dr. G. Bernardinelli
 Laboratory of X-Ray Crystallography
 University of Geneva (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Herrn M. Duggeli für die Synthese von (–)-5,6-Pinen-bpy.

stimmter Chiralität führen können. 4,5-CHIRAGEN[*m*-xylyl] **L1** liefert mit Metallzentren mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie zweikernige Spezies der Zusammensetzung M_2L_3 .^[15] Die 2:3-Zusammensetzung scheint recht verbreitet zu sein, bilden doch andere Liganden, in denen zwei zweizähnige Bindungsstellen miteinander verbrückt sind, ähnliche Addukte.^[1, 16-19] Mit dem α,α' -*p*-Xyloldiyl-verbrückten 5,6-CHIRAGEN **L2** und Metallzentren mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie wie Cu^+ oder Ag^+ werden hochsymmetrische, sechskekernige, circulare, einsträngige Helicate erhalten.



ten, deren Chiralität wiederum vollständig durch die chiralen Pinengruppen im Liganden vorherbestimmt wird.^[20] Um den Einfluß der Ligandengeometrie genauer zu untersuchen, variierten wir die Brückeneinheit des 5,6-CHIRAGEN-Liganden. Wir besprechen im folgenden die Struktureigenschaften des Komplexes, der ausgehend von Ligand **L3** erhalten wurde, dessen Brückeneinheit sich von 1,5-Dimethylnaphthalin ableitet.

Der Ligand **L3** wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift synthetisiert (Schema 1), nach der bereits andere CHIRAGEN-Liganden erhalten wurden.^[14, 21, 22] Der Ligand wurde vollständig charakterisiert; sein NMR-Spektrum zeigt jene Symmetrie, die aufgrund der senkrecht zur Ebene des Naphthalinrings und durch dessen Mittelpunkt verlaufende C_2 -Achse zu erwarten war. Wegen der hohen Stereoselektivität der Synthese ist **L3** im Rahmen der NMR-Meßgenauigkeit isomerenrein. NMR-Spektroskopisch lässt sich, wie auch im

Falle von **L2**, die Selbstorganisation eines hochsymmetrischen Komplexes bei Zugabe von Ag^+ -Ionen beobachten.^[20] Abbildung 1 zeigt die Arenprotonenbereiche der 1H -NMR-Spektren des freien Liganden **L3** (b) sowie des Silberkomplexes (a). Die Erhaltung der C_2 -Symmetrie des Liganden im

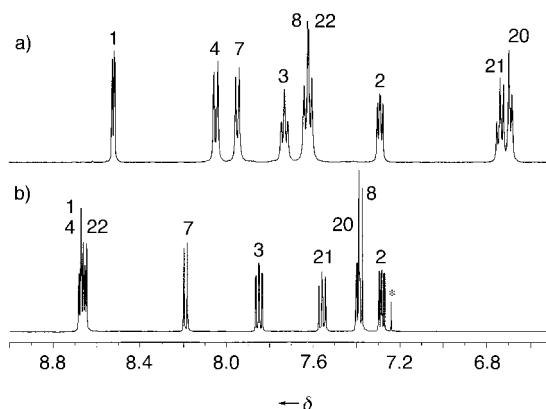
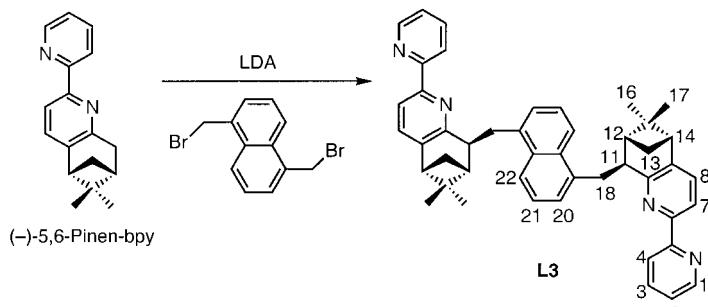


Abbildung 1. Bereich der Arenprotonensignale im 1H -NMR-Spektrum (500 MHz) a) der Silberverbindung (in CD_3CN) und b) von **L3** in Chloroform (*). Das Spektrum von **L3** in CD_3CN ist nahezu identisch, jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit sehr viel intensitätsschwächer.

Komplex auf der NMR-Zeitskala und das Auftreten mehrkerniger Fragmente im Elektrospray-Massenspektrum können auf zwei Arten erklärt werden: Entweder werden circulare Helicate wie im Fall von **L2** gebildet, oder es liegt ein rasches, dynamisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Fragmenten vor. Wieder aufgelöste Kristalle geben das gleiche NMR-Spektrum, was auf einen vollkommen reversiblen Übergang zwischen fester und gelöster Phase hinweist.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des 1:1-Komplexes mit Hexafluorophosphat als Gegenion in Acetonitril erhalten. Der Analyse der kristallographischen Daten zufolge liegt eine unendlich lange Doppelhelix vor. Die Ganghöhe der Helix, die durch den Abstand zweier äquivalenter Atome gegeben ist, die durch eine volle Drehung der Helix um die sechszählige Schraubenachse ineinander überführt werden, beträgt 3.417 nm (das Doppelte der kristallographischen c -Achse). Abbildung 2 zeigt eine Seitenansicht des kationischen Polymers ohne Anionen, Abbildung 3 eine Projektion entlang der sechszähligen Schraubenachse und Abbildung 4 die molekulare Packung im Kristall, betrachtet entlang der kristallographischen c -Achse. Im folgenden sollen nun die verschiedenen, z.T. recht ungewöhnlichen Ei-



Schema 1. Synthese und Numerierung des Liganden **L3**. bpy = 2,2'-Bipyridin; LDA = Lithiumdiisopropylamid.

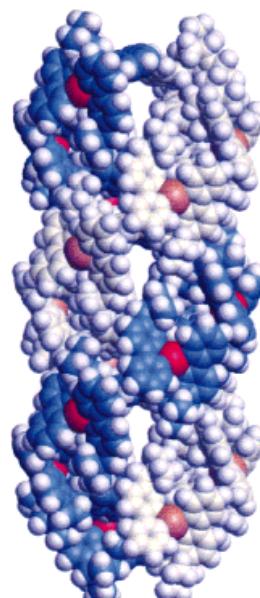


Abbildung 2. Seitenansicht des kationischen Polymers (anderthalb Umdrehungen).

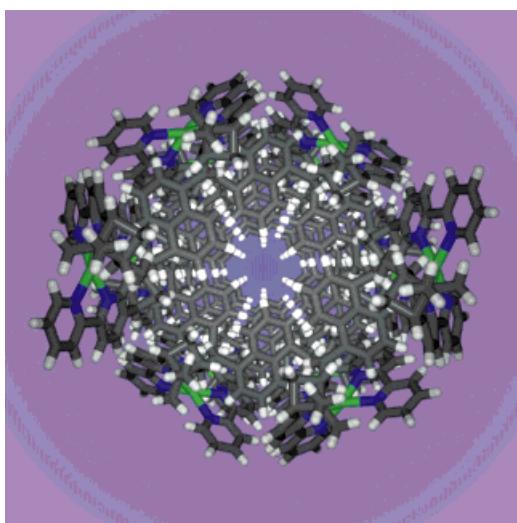


Abbildung 3. Perspektivische Ansicht der doppelsträngigen Helix entlang der C_6^4 -Schraubenachse.

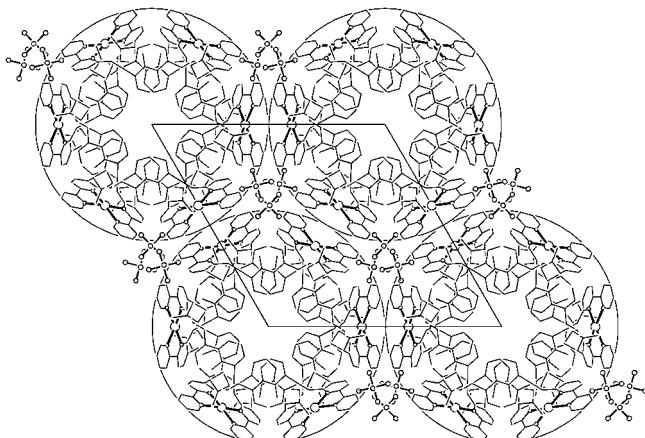


Abbildung 4. Molekulare Packung, betrachtet entlang der kristallographischen c -Achse. Die PF_6^- -Ionen befinden sich in den Kanälen zwischen drei benachbarten Doppelhelices.

genschaften dieser Struktur besprochen werden. Alle Metallzentren weisen eine stark verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie auf, und die Chiralität an den Metallzentren wird durch die Pineneinheiten im Liganden bestimmt. Daher sind alle Metallzentren homochiral koordiniert und Λ -konfiguriert.^[23] Der Ag-N-Abstand beträgt 2.28(3) Å und ist damit nicht ungewöhnlich. Die lokalen Koordinationsgeometrien im von **L2** abgeleiteten circularen Helicat zum einen und in der Doppelhelix des Komplexes mit **L3** zum anderen sind damit einander sehr ähnlich. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die durch die beiden N-Ag-N-Chelatringe an einem Metallzentrum definiert werden, beträgt 67.5(4)° und der N-Ag-N-BiWinkel jeder Bipyridineinheit 71.3(9)°. Die Doppelhelix ist *P*-chiral. *P*-Helizität kombiniert mit lokaler Λ -Konfiguration an tetraedrisch umgebenen Metallzentren wurde schon bei verwandten Strukturen beobachtet.^[20, 24]

Eine Besonderheit dieses kationischen Polymeres ist der hohe Grad an Symmetrie der doppelschraubenförmigen Anordnung (D_6^4). Zusätzlich zur C_6^4 -Achse parallel zur

Hauptrichtung der Helix gibt es zweizählige Achsen, auf denen die Ag^+ -Ionen bzw. die Naphthalineinheiten liegen. Diese C_2 -Achsen sind senkrecht zur Richtung der Helix und stehen, wenn man die Konformation des Liganden innerhalb der schraubenförmigen Struktur betrachtet, im Widerspruch zur intrinsischen Molekülsymmetrie der 1,5-disubstituierten Naphthalineinheit. In der Tat ist die Naphthalinbrücke in der Kristallstruktur fehlgeordnet. Diese Fehlordnung wurde durch die Annahme zweier Orientierungen der 1,5-substituierten Naphthalineinheit aufgelöst (Abbildung 5 a).

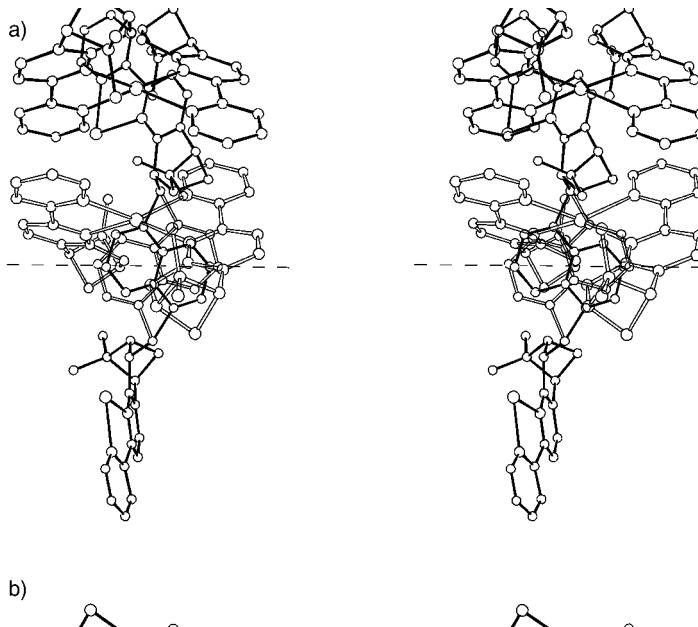


Abbildung 5. a) Stereoansicht der beiden unterschiedlichen Orientierungen der fehlgeordneten Naphthalinbrücke. b) Stereoansicht der π - π -Wechselwirkung zwischen den bipy-Einheiten benachbarter Doppelhelices.

Wenn man eine isolierte doppelsträngige Helix betrachtet, ist kein Grund für die Verflechtung ersichtlich. Wie eine detaillierte Untersuchung ergab, liegt keine π -Stapelung der aromatischen Einheiten des Komplexes vor. Des Weiteren schließt die Art des Liganden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Strängen aus, wie sie in der Doppelhelix der DNA vorliegen. Nichtsdestotrotz sind die beiden verflochtenen Stränge topologisch untrennbar, wenn man von einem „Auseinanderschrauben“ entlang der Hauptachse absieht.

Bei der Untersuchung der intermolekularen Packung tritt allerdings eine nahezu perfekte π -Stapelung zwischen benachbarten Doppelhelices zutage, an der vier Bipyridinein-

heiten beteiligt sind (der Abstand zwischen den parallelen mittleren Ebenen beträgt 3.68 Å; Abbildung 5b). Somit sind zwölf π - π -Wechselwirkungen pro Umdrehung der Doppelhelix und die elektrostatische Anziehung zwischen dem kationischen Polymer und den Anionen für den Zusammenhalt des Kristalls verantwortlich. Sie tragen folglich zur Triebkraft des Aufbaus der Doppelhelix bei. Aufgrund dieser π -Stapelwechselwirkungen beträgt der Abstand zwischen zwei Silberzentren zweier benachbarter Doppelhelices nur 4.694(4) Å, was viel weniger ist als der Abstand zwischen zwei Silberionen innerhalb eines Stranges (11.003(9) Å). In den Kanälen zwischen den unendlich langen Doppelhelices befinden sich die PF_6^- -Gegenionen, die auf einer zweizähligen kristallographischen Achse liegen. Die geringe berechnete Dichte des Kristalls ($\rho_{\text{ber.}} = 1.102 \text{ g cm}^{-3}$) ist bezeichnend für eine locker gepackte Struktur (was sich wahrscheinlich auf das Fehlen spezifischer Anziehungskräfte zwischen den beiden Polymersträngen zurückführen lässt), dennoch sind keine Hohlräume vorhanden, die groß genug wären, um Gastmoleküle aufzunehmen. Dies steht im Einklang mit thermischen Untersuchungen, die für eine Probe, die bis auf 250 °C erhitzt wurde, weder einen Gewichtsverlust noch ein DSC-Signal (DSC=differential scanning calorimetry) anzeigen, sowie mit der Tatsache, daß bei der kristallographischen Untersuchung keine Lösungsmittelmoleküle detektiert wurden.

Die hier beschriebene hochsymmetrische Festphasenstruktur ist ein weiteres Beispiel für die vielseitige Anwendbarkeit der CHIRAGEN-Liganden beim Aufbau von Strukturen mit vorbestimmter Konfiguration durch Selbstassoziation. Die relativ kleine Abänderung der Brückeneinheit führt von einem höchst empfindlichen Feststoff (**L2** als Ligand), der diskrete Molekülionen enthält, zu einem thermisch bemerkenswert stabilen kristallinen Material (**L3** als Ligand) aus linearen Doppelhelices mit einem Durchmesser im Nanometerbereich (2.46 nm) und von „unendlicher“ Länge. Die absolute Konfiguration des bei der Ligandsynthese verwendeten Naturstoffes (–)- α -Pinen bestimmt vollständig die Chiralität der endgültigen Struktur. Diese Klasse von Liganden scheint also aufs Beste zur gezielten Entwicklung von Molekül- und Kristallstrukturen (Molekül- und Kristall-Engineering)^[25, 26] geeignet zu sein.

Experimentelles

1,5-Bisbrommethylnaphthalin (BBMN) wurde nach Standardmethoden hergestellt.

L3 wurde nach Lit. [27] synthetisiert. Ausgehend von (–)-5,6-Pinen-bpy (1107 mg, 4.42 mmol) und BBMN (694 mg, 2.21 mmol) wurde nach Säulenchromatographie (SiO_2 ; Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}/\text{NET}_3$, 16/4/1) und Umkristallisation aus heißem MeCN **L3** rein erhalten (826 mg, 1.27 mmol, Ausbeute 57%). Der Ligand wurde NMR-spektroskopisch (die Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum konnten vollständig zugeordnet werden), FAB-massenspektrometrisch, UV/Vis-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Alle Daten bestätigen die Struktur des enantiomerenreinen Liganden **L3**.

$[\text{Ag}(\mathbf{L3})\text{PF}_6]_{2\infty}$: Eine Mischung aus **L3** (80.0 mg, 122.5 μmol), AgOTf (31.5 mg, 122.5 μmol) und 5 mL MeOH wurde 3 h gerührt, bis alle Feststoffe gelöst waren. Es wurde auf 2 mL eingengt, und eine Lösung

von 300 mg NH_4PF_6 in 2 mL MeOH wurde zugetropft. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit MeOH und Et_2O gewaschen. Danach wurde er in wenigen mL MeCN gelöst, und Spuren von überschüssigem Ligand wurden abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das zurückgebleibende, gelbliche Pulver im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 98%. ^1H -NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.52$ (dm, 2 H, H(1), $^3J_{1,2} = 4.9$ Hz), 8.04 (d, 2 H, H(4), $^3J_{4,3} = 8.2$ Hz), 7.94 (d, 2 H, H(7), $^3J_{7,8} = 8.1$ Hz), 7.73 (dd, br., 2 H, H(3), $^3J_{3,4} \approx 7.5$, $^3J_{3,2} \approx 7.2$ Hz), 7.64–7.60 (m, 4 H, H(8), H(22)), 7.29 (dd, 2 H, H(2), $^3J_{2,1} = 5.0$, $^3J_{2,3} = 7.1$ Hz), 6.75–6.68 (m, 4 H, H(20), H(21)), 4.22 (dm, 2 H, H(18a), $^2J_{18a,18b} = 14.8$ Hz), 3.47 (dm, 2 H, H(11), $^3J_{11,18b} = 11.5$ Hz), 3.23 (dd, 2 H, H(18b), $^2J_{18b,18a} = 14.8$, $^3J_{11,18b} = 11.4$ Hz), 2.95 (dd, 2 H, H(14), $^3J_{14,13a} = 5.6$, $^4J_{14,12} = 5.6$ Hz), 2.56 (ddd, 2 H, H(13a), $^2J_{13a,13b} = 10.3$, $^3J_{13a,14} = 5.6$, $^3J_{13a,12} = 5.5$ Hz), 1.83 (dd, br., 2 H, H(12)), 1.54 (d, 2 H, H(13b), $^2J_{13b,13a} = 10.0$ Hz), 1.27 (s, 6 H, H(17)), 0.60 (s, 6 H, H(16)); die ^{13}C -NMR-Signale konnten vollständig zugeordnet werden; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{AgN}_4\text{F}_6\text{P} \cdot \text{C}$ 61.00, H 4.90, N 6.19; gef. C 60.57, H 4.89, N 6.51.

Bestimmung der Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\mathbf{L3})\text{PF}_6]_{\infty}$: $M_r = 905.7$ (eine Formeleinheit $\text{Ag}(\mathbf{L3})\text{PF}_6$ auf zwei asymmetrische Einheiten); $\mu = 3.658 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2784$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.102 \text{ g cm}^{-3}$, hexagonal, Raumgruppe $P\bar{6}2\bar{2}$ (Nr. 180), $Z = 6$, $a = 23.524(2)$, $c = 17.086(2)$ Å, $V = 8188(2)$ Å 3 , aus 25 Reflexen ($22^\circ < 2\theta < 33^\circ$); farbloses Prisma, $0.26 \times 0.34 \times 0.40$ mm, mit RS3000-Öl auf einer Quazfaser montiert. Zellabmessungen und Intensitäten wurden bei 200 K mit einem Stoe-Stadi4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å, ω - θ -Scans, Scan-Breite $1.05^\circ + 0.35 \text{ tg} \theta$, Scangeschwindigkeit $0.06^\circ \text{ s}^{-1}$) gemessen. Zwei Referenz-Reflexe wurden alle 45 min gemessen und zeigten keine Abweichung. $-23 < h < 23$, $0 < k < 23$, $0 < l < 16$ und alle Antireflexe hiervon; 11176 gemessene Reflexe, davon 2812 unabhängig, wovon 1957 beobachtbar waren ($|F_o| > 4\sigma(F_o)$); R_{int} für 8364 äquivalente Reflexe 0.17. Die Daten wurden um Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte^[28] korrigiert (min./max. Absorption 2.121/3.641). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms MULTAN 8^[29] gelöst, für alle übrigen Berechnungen wurde das XTAL-Programmsystem^[30] benutzt. Die Chiralität der Struktur wurde verfeinert, und der Flack-Parameter^[31] konvergiert gegen $x = 0.13(6)$. Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F unter Benutzung einer Gewichtung von $1/(a^2(F_o) + 0.0001(F_o^2))$ ergab die endgültigen Werte $R = 0.095$, $\omega R = 0.094$ und $S = 3.14(9)$ für 255 Parameter und 1957 beitragende Reflexe. Die H-Atome wurden in berechnete Lagen einbezogen. Alle Atome im Liganden wurden mit Ausnahme der Methylenbrücke (C18) zwischen dem fehlgeordnetem Naphthalin und der Pineneinheit mit (99) Soft Restraints für die Bindungsängen und -winkel sowie die Torsionswinkel der aromatischen Gruppen verfeinert. Max./min. Restelektronendichte $+0.74/-0.49 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die Ag- und P-Atome liegen jeweils auf den speziellen Punktlagen 6h bzw. 6j, und die beiden Punktlagen des fehlgeordneten Naphthalins werden durch die Symmetrieroberung $x, x - y - 1, 4/3 - z$ (um die C_2 -Achse in der speziellen Punktlage 6i) ineinander überführt. Es sei angemerkt, daß die meisten Kristalle schwerwiegende Fehlordnungen oder Risse aufwiesen, was zu einer unbefriedigenden Beugung, sehr großen Versetzungsparametern und aufgeweiteten oder gespaltenen Beugungsmustern führte. Bei Verfeinerung der Struktur in der weniger symmetrischen Raumgruppe $P\bar{6}_2$ (Verlust der beiden zweizähligen Achsen senkrecht zur c -Achse) wurde dieselbe Fehlordnung festgestellt, was eine C_2 -(pseudo)-meroedrische Verzwilligung nahelegt. Die Güte der Daten läßt es nicht zu, zwischen einem Zwillingskristall in $P\bar{6}_2$ und einer fehlgeordneten Struktur in $P\bar{6}2\bar{2}$ zu unterscheiden, doch kann das Gesamtergebnis als identisch betrachtet werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-119096“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 30. April 1999 [Z 13348]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2945–2948

Stichwörter: Bipyridinliganden • Chiralität • Helicale Strukturen • Silber • Supramolekulare Chemie

- [1] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062.
- [2] C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 970–973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 920–922.
- [3] H.-P. Wu, C. Janiak, L. Uehlin, P. Klüfers, P. Mayer, *Chem. Commun.* **1998**, 2637–2638.
- [4] O. J. Gelling, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **1991**, 917–919.
- [5] K. Biradha, C. Seward, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 584–587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 492–495.
- [6] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 652–653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 636–637.
- [7] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2421–2423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2327–2329.
- [8] K. A. Hirsch, S. R. Wilson, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **1998**, 13–14.
- [9] N. Masciocchi, G. A. Ardizzoia, G. LaMonica, A. Maspero, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3561–3564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3366–3369.
- [10] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 439–441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 430–432.
- [11] R. W. Saalfrank, M. Decker, F. Hampel, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1309–1313.
- [12] P. K. Bowyer, K. A. Porter, A. D. Rae, A. C. Willis, S. B. Wild, *Chem. Commun.* **1998**, 1153–1154.
- [13] J. F. Modder, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1723–1725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1698–1700.
- [14] P. Hayoz, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5111–5114.
- [15] H. Muerner, A. von Zelewsky, G. Hopfgartner, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *271*, 36–39.
- [16] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [17] M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281–287.
- [18] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1508–1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1439–1442.
- [19] P. Baret, D. Gaude, G. Gellon, J.-L. Pierre, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 1255–1257.
- [20] O. Mamula, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 301–305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 289–293.
- [21] P. Hayoz, A. von Zelewsky, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5165–5168.
- [22] H. Muerner, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3931–3935.
- [23] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, **1996**.
- [24] G. Baum, E. C. Constable, D. Fenske, T. Kulke, *Chem. Commun.* **1997**, 2043–2044.
- [25] M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1269–1271; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1211–1212.
- [26] A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117–138.
- [27] H. Muerner, P. Belser, A. von Zelewsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7989–7994.
- [28] E. Blanc, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1035–1041.
- [29] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, Universities of York, England, und Louvain-la-Neuve, Belgien, **1987**.
- [30] *XTAL 3.2 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart), Universities of Western Australia und Maryland, **1992**.
- [31] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 879–881.