

Kanaleinschluss-Verbindung, deren Wirtsgefüge aus einer hohlen Dreifach-Diamant-Struktur des Hydrats **4** der 2,6-Dioxoadamantan-1,3,5,7-tetracarbonsäure (**3**) besteht. Als molekularer Gast fungiert AcOH. Das Auffinden dieser Einschluss-Verbindung entsprang weniger einer Zufallsbeobachtung wie in vielen vergleichbaren anderen Fällen, sondern war eher das Produkt kristallchemischer Planung, bei der wir uns von folgenden Überlegungen leiten liessen.

Ausweislich der relativ hohen Dichte von $1,651 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und anderer Indikatoren besitzt **1** eine sehr kompakte Kristallpackung [1], so dass im Rahmen einer Fünffach-Diamantstruktur kaum an den Einbau von Gastmolekülen zu denken ist, sehr wohl jedoch, falls ein kleinerer Durchdringungsgrad bewerkstelligt werden kann. Dies sollte durch die Einführung raumerfordernder Substituenten in den Adamantan-Kern von **1** erzwingbar sein. Gut geeignet erscheint die leicht zugängliche Tetracarbonsäure **3** [3]. Bei Einbau der Keto-Gruppen in **1** unter Beibehaltung der fünffachen Durchdringung wäre ein Anwachsen der bereits hohen Dichte bzw. eine Verlängerung des bereits ziemlich grossen (O–H···O)-Abstands von $2,763 \text{ \AA}$ [1] unvermeidlich. Eine diamantartige Kristallpackung dürfte deshalb nur bei erniedrigtem Durchdringungsgrad < 5 aufrechtzuerhalten sein. Höchstens eine vierfache diamantoide Durchdringung wäre also möglich, die allerdings zu der schon relativ geringen Dichte von *ca.* $1,44 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ führt und damit Hohlräume aufweisen sollte, was den Einbau von Gastmolekülen begünstigt. Die beiden Keto-Gruppen von **3** dürften demnach gross genug sein, um eine fünffache diamantoide Durchdringung auszuschliessen, und klein genug, um 'komfortable' niedrigere Durchdringungen ohne Hohlräume zu verhindern, so dass folglich eine Tendenz zur Bildung von Einschluss-Verbindungen resultiert.

Experimentelles. – 2,6-Dioxoadamantan-1,3,5,7-tetracarbonsäure (= 2,6-Dioxotricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-1,3,5,7-tetracarbonsäure; **3**) wurde nach Böttger [3] hergestellt und aus Eisessig kristallisiert (unter Entzug des Lsgm. mit Hilfe festen Ätzkalis in einem Exsiccator). Die feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle²⁾ wurden unter trockenem Ar in Kapillaren eingeschlossen. Dichtemessungen, NMR-Spektren und Röntgenstrukturanalyse zeigten, dass diese orthorhombischen Kristalle aus dem kovalenten **4** und AcOH im Verhältnis 1:1,40 bestanden³⁾.

- ²⁾ Wir haben aus wässriger Lösung Kristalle von **4** gezüchtet und röntgenstrukturell charakterisiert, die ein Sesquihydrat darstellen (1,5 Moleküle Kristallwasser pro Tetracarbonsäure). Dieses Kristallhydrat besitzt beträchtliche Stabilität und verändert sich an der Luft nicht. Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der vorliegenden AcOH-Einschluss-Verbindung von **4** dürfte hierin begründet sein.
- ³⁾ Es ist nicht auszuschliessen, wenn auch weniger wahrscheinlich, dass statt **4** ein äquimolares Gemisch der Dioxo-säure **3** und des kovalenten Dihydrats **5** vorliegt bzw. ein Gemisch von **4** und gleichen Mengen **3** und **5**. Nach NMR-Befunden liegt bei Raumtemp. in wässriger Lösung ein Gleichgewicht von **3**, **4** und **5** mit beträchtlichen Anteilen aller drei Spezies vor. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass in einem Kristall-Sesquihydrat ebenfalls das kovalente Hydrat **4** vorliegt²⁾.

Kristallstrukturanalyse von 4·(AcOH)_{1,40} – Nadelförmige, orthorhombische Kristalle; Raumgruppe *Fddd* (Nr. 70, Ursprung auf 1), *Z* = 8 Moleküle von 4 + 11,20 Moleküle AcOH, *a* = 7,334(1), *b* = 23,121(4), *c* = 23,434(5) Å; *d_x* = 1,478, *d_m* = 1,47 g·cm⁻³ (CCl₄/Cyclohexan, Flotation); Stöchiometrie des Komplexes NMR-spektroskopisch analysiert; mittlere kristallographische Symmetrie der teilweise fehlgeordneten (s. u.) Tetracarbonsäuremoleküle *D*₂; Intensitätsmessungen bei Raumtemp. auf Vierkreisdiffraktometer, insgesamt 2190 Reflexe gemessen, λ_{Mo} = 0,71069 Å, θ_{Mo} (max) = 35°; erhöhter Reflexhintergrund, vermutlich durch diffuse Streuung auf Grund der teilweisen Fehlordnungsphänomene; direkte Methoden, Differenz-Fourier-Synthesen; C, O anisotrop, H isotrop verfeinert (602 Reflexe mit *I* > 3 σ (*I*)) unter Verwendung geeigneter Gewichtungsfaktoren zur angemessenen Berücksichtigung der partiellen Fehlordnungen, Hydroxyl-H-Atome von 4 sowie sämtliche H-Atome der AcOH unberücksichtigt (nicht lokalisierbar); maximale Restelektronendichte 0,37 e·Å⁻³; *R* = 0,073, *R_w* = 0,077 (Verfeinerung ohne Berücksichtigung des partiell fehlgeordneten AcOH-Modells: *R* = 0,199, *R_w* = 0,189). Wir danken Dr. J. Lex und Dr. H. Schmickler für die Messung der Röntgenintensitäten bzw. der NMR-Spektren. Die verfeinerten atomaren Lage- und Temperaturbewegungsparameter sind in der Tab. zusammengestellt. Fig. 1 zeigt eine Molekülansicht, einige ausgewählte Geometriegrößen und die Atomnummerierung. Verschiedene Aspekte der Kristallpackung und Wirt-Gast-Architektur gehen aus den Fig. 2–4 hervor.

Tab. Verfeinerte Atomkoordinaten (*x, y, z*), Gewichtungsfaktoren (*g*) und Temperaturfaktor-Koeffizienten (*U_{ij}*) von 4·(AcOH)_{1,40}. Die Lageparameter der C- und O-Atome der Tetracarbonsäure-Wirtskomponente sind mit 10⁴, alle übrigen Größen mit 10³ multipliziert. Temperaturfaktor-Ausdruck in der Form $\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^* + \dots)]$; Atomnummerierung der Tetracarbonsäure s. Fig. 1.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>g</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
C(1)	7464(5)	866(2)	864(2)	1000	16(2)	25(2)	25(2)	-7(2)	1(2)	2(2)
C(2)	6250	486(3)	1250	500	16(3)	29(4)	38(4)	0	-1(3)	0
C(3)	6250	1250	489(2)	500	17(3)	30(4)	19(3)	0	0	2(3)
C(4)	8668(8)	1250	1250	500	15(3)	33(3)	25(3)	-2(3)	0	0
C(5)	8610(6)	482(2)	494(2)	1000	26(2)	38(3)	31(3)	-12(2)	1(2)	3(2)
O(1)	7797(5)	161(2)	141(2)	1000	36(2)	104(4)	88(3)	-72(3)	3(2)	-3(2)
O(2)	10295(4)	494(2)	528(2)	1000	17(2)	104(4)	90(3)	-63(3)	-2(2)	11(2)
O(3)	6250	-6(5)	1250	250	91(12)	30(7)	140(14)	0	46(12)	0
O(4)	7492(10)	124(3)	1565(3)	500	35(4)	42(4)	51(5)	8(4)	1(4)	8(4)
H(3)	524(4)	100(1)	22(1)	1000	5(8)					
H(4)	930(5)	102(2)	152(1)	1000	18(11)					
Fehlgeordnetes AcOH-modell										
C(E1)	125	370(1)	125	350	182(24)	52(9)	94(13)	0	-7(21)	0
C(E2)	375	375	124(1)	350	134(20)	148(21)	152(23)	0	0	31(18)
O(E1)	53(5)	371(2)	177(1)	350	255(31)	137(22)	52(13)	-18(12)	-21(23)	28(36)
O(E2)	201(6)	374(2)	167(2)	350	233(37)	150(22)	95(22)	13(18)	-67(28)	-31(38)

Resultate und Diskussion. – Die Tetracarbonsäure-Moleküle von 4·(AcOH)_{1,40} besitzen mittlere kristallographische *D*₂-Symmetrie und zeigen eine Orientierungsfehlordnung unter Vertauschung der freien und hydratisierten Keto-Gruppen (Fig. 1 und 2)³). Die intramolekulare Geometrie von 4 bietet keine Besonderheiten, und wir verzichten auf die Diskussion von Einzelheiten; einige ausgewählte Strukturdaten finden sich in Fig. 1. Erwähnenswert ist lediglich, dass zwischen den O-Atomen der hydratisierten Keto-Gruppe und zweier benachbarter COOH-Gruppen vermutlich H-Brücken vorliegen (O···O-Abstand 2,766(9) Å). Salicylsäure weist ein ähnliches Strukturmerkmal auf [4].

Die Zellgeometrie von 4·(AcOH)_{1,40} ist näherungsweise tetragonal (s. o.). Der Vergleich der Zellkantenlängen mit denen von 1 [1] und die Relation $a \approx \frac{1}{3}b \approx \frac{1}{3}c$ legen nahe, dass die Tetracarbonsäure-Moleküle eine durch paarweise H-Brücken zusammengehaltene Dreifach-Diamantstruktur aufbauen, wobei die drei sich durchdringenden

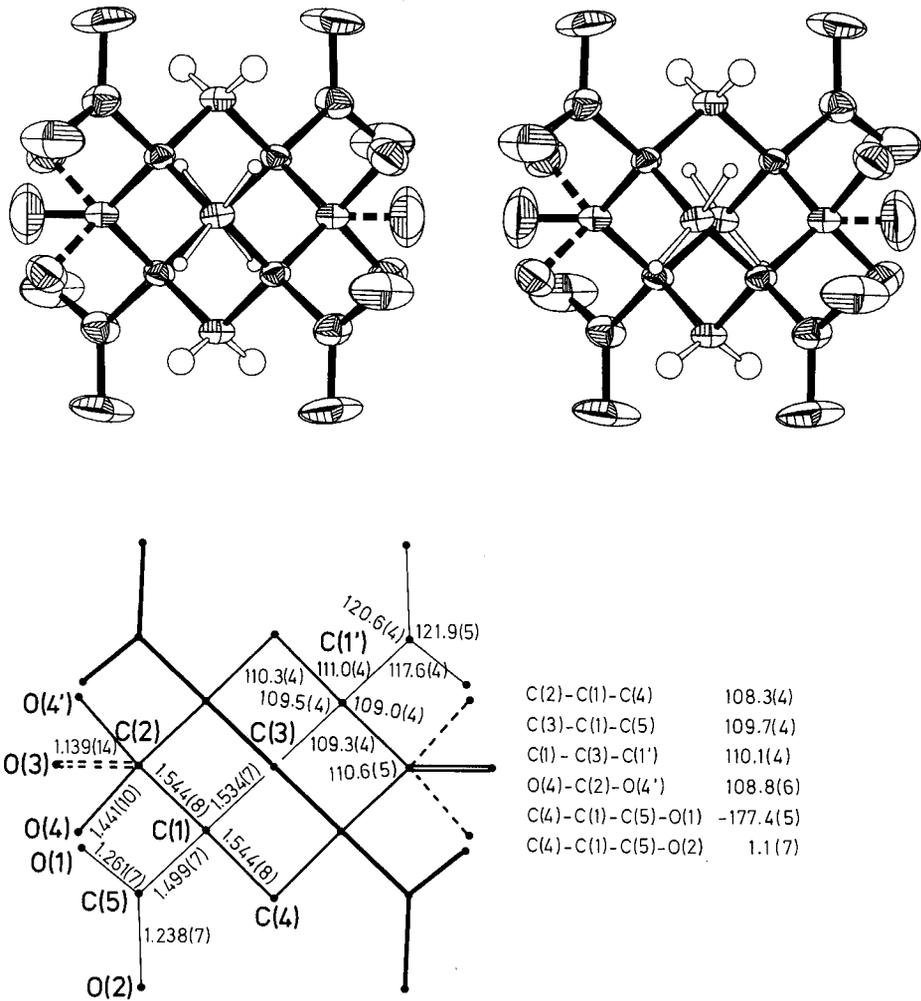


Fig. 1. Oben: Stereobild der Tetracarbonsäure-Wirtskomponente von $4 \cdot (\text{AcOH})_{1,40}$ (Ansicht im rechten Teilbild entlang einer mittleren zweizähligen Achse (parallel Zellkante c); Orientierungsfehlordnung der Keto- bzw. OH-Gruppen durch Strichelung angedeutet; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Unten: Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [Grad]; Atomnummerierung.

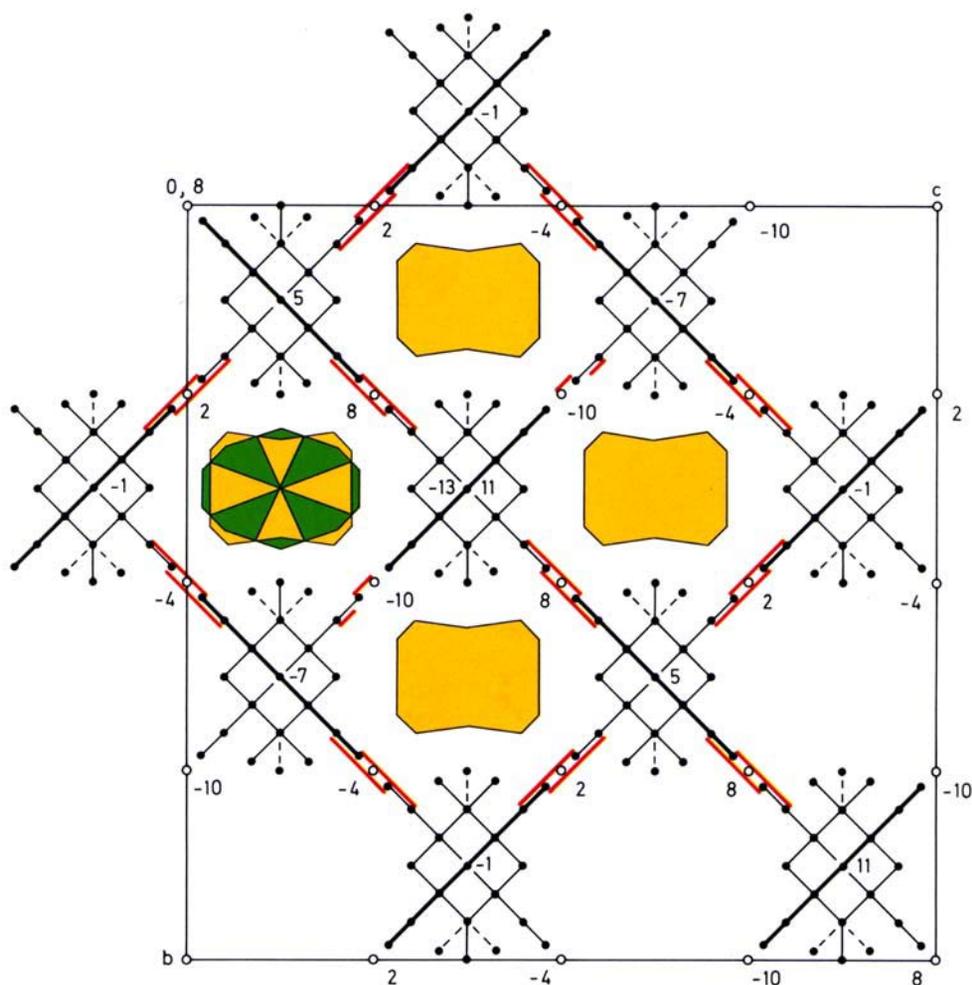
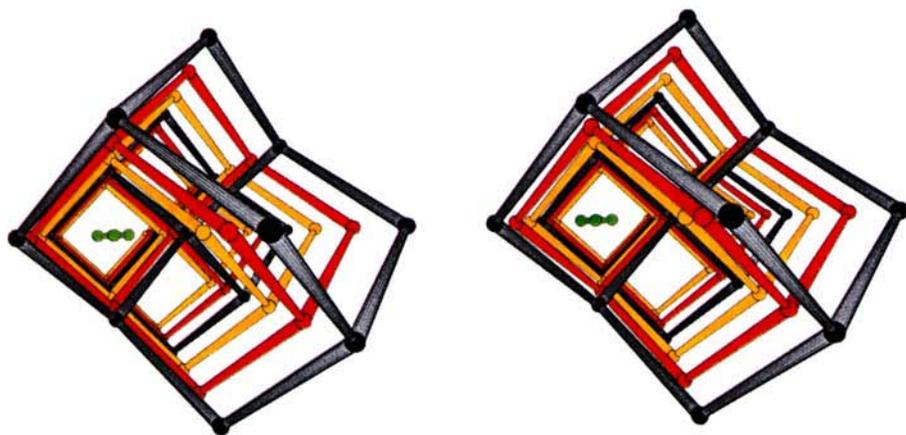
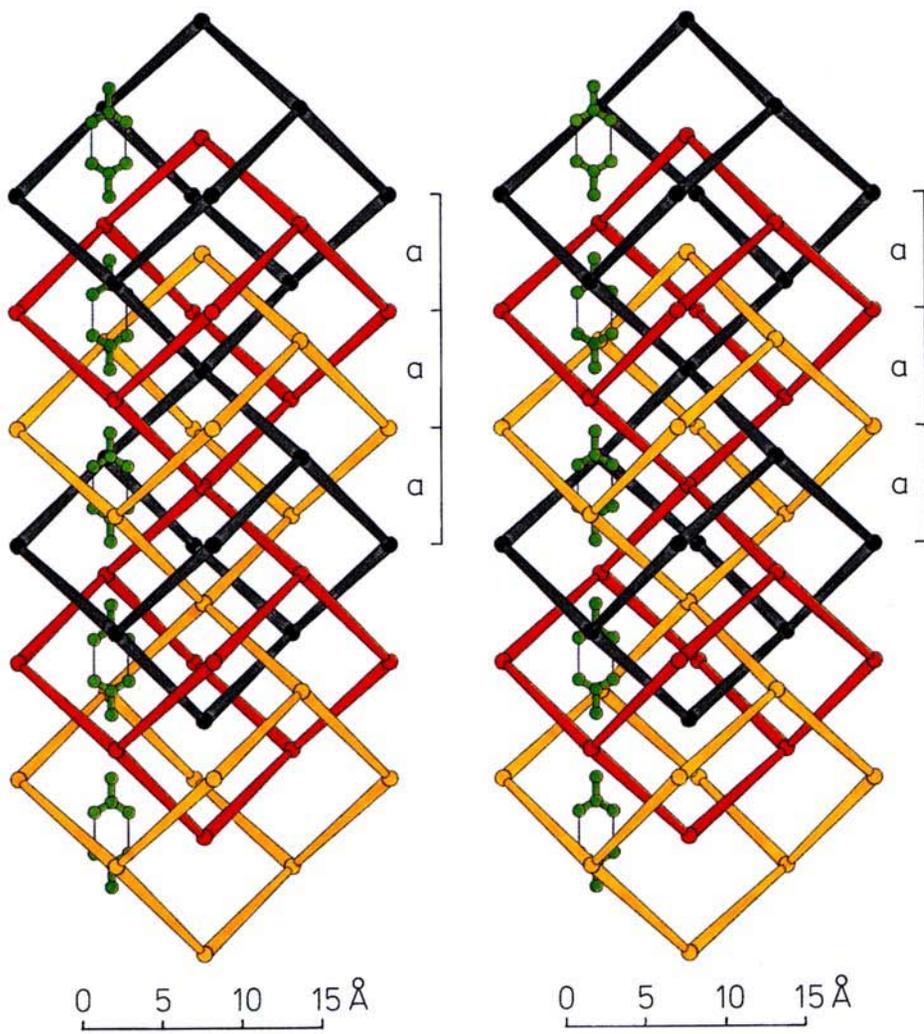


Fig. 2. Raumgruppen-Symmetriediagramm von $4 \cdot (\text{AcOH})_{1,40}$, projiziert entlang der Zellkante a (nur Symmetrie-Zentren der Raumgruppe $Fddd$ wiedergegeben, Ursprung auf $\bar{1}$; Höhen der Symmetrie-Zentren und der Tetracarbonsäure-Schwerpunkte (mittlere Punktsymmetrie D_2) in Einheiten von $a/8$ eingetragen; Orientierungsfehlordnung der (hydratisierten) Keto-Gruppen durch Strichelung angedeutet; ungefähre Querschnitte der Wirtskanäle und AcOH-Gastmolekülketten gelb bzw. grün, H-Brücken rot wiedergegeben. Abgesehen vom Molekül rechts unten sind zehn Tetracarbonsäure-Moleküle dargestellt, die ein Überadamantan-Gerüst aufbauen; in dessen Zentrum überlagern sich in dieser Projektion zwei Moleküle)

Fig. 3. Oben: Schematische Stereo-Seitenansicht (entlang der Zellkante b) der drei sich durchdringenden, translationsäquivalenten Überdiamant-Netzwerke in $4 \cdot (\text{AcOH})_{1,40}$ (schwarz, rot, gold), die durch jeweils zwei verbundene Überadamantan-Gerüste repräsentiert sind. Wiedergegeben sind nur die Tetracarbonsäure-Schwerpunkte und die paarweise H-Verbrückung symbolisierenden Verbindungsstäbe. Eine Dimerenkette der eingeschlossenen AcOH-Moleküle ist eingezeichnet (grün), wobei die Lage der Gastspezies entlang der Kanal-Achse (Zellkante a) relativ zum Wirtsgewüst willkürlich ist (translatorische Fehlordnung von AcOH, s. Text). Unten: Stereo-Draufsicht entlang einer Wirtskanal-Achse (Zellkante a) mit absichtlich übertriebener Perspektive.



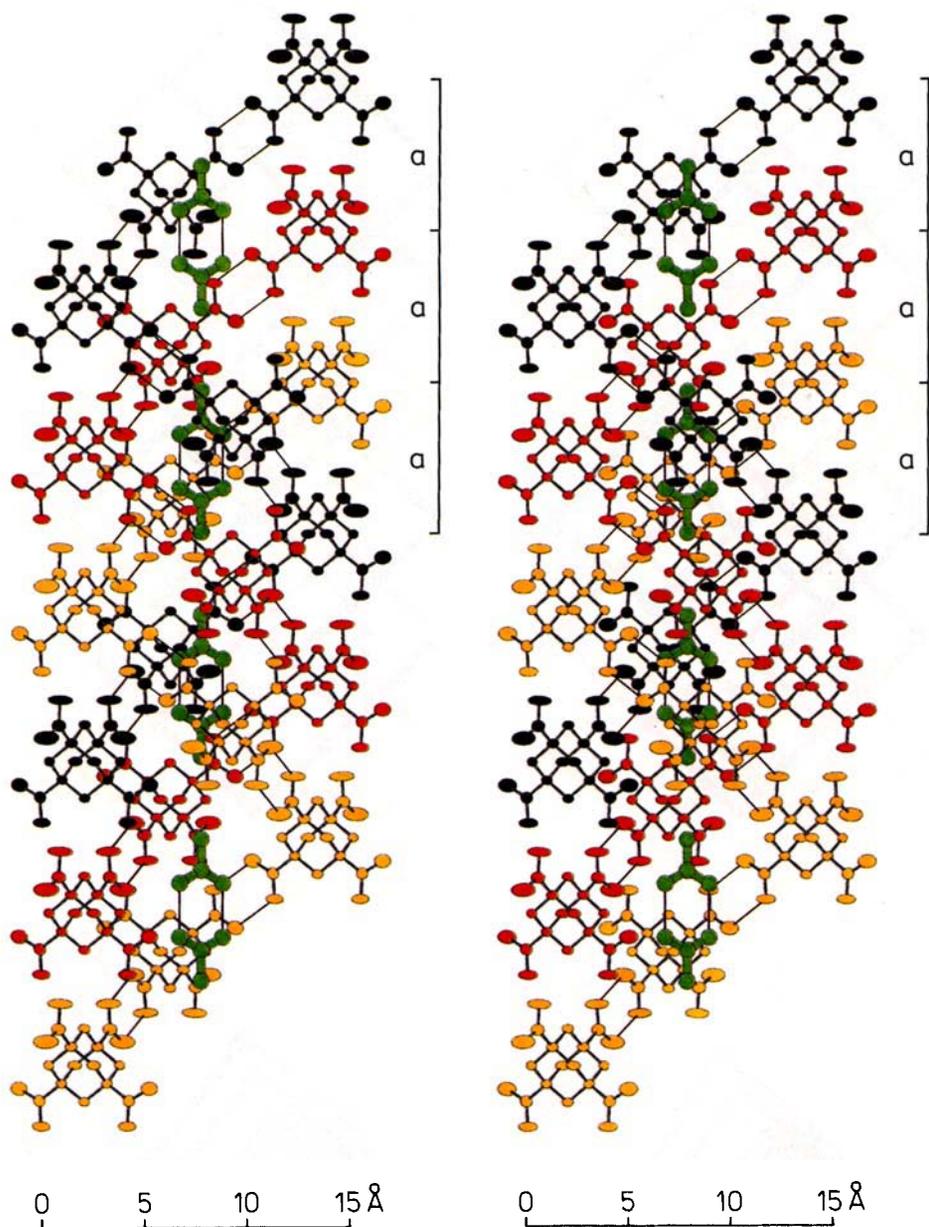


Fig. 4. Dreifach-Helix-Architektur der Wirtskanäle in $4 \cdot (\text{AcOH})_{1,40}$. Stereoansicht der drei koaxialen, translationsäquivalenten Helices (schwarz, rot, gold) ähnlich wie in Fig. 3 (leichte Drehung um die Kanal-Achse, d. h. die Zellkante a). Die Lage entlang der Kanal-Achse der grün eingezeichneten, helix-umschlungenen AcOH-Dimerenkette ist relativ zu den Wirtsschrauben willkürlich (s. Fig. 3 und Text). Die O-Atome der (hydratisierten) Keto-Gruppen der Tetracarbonsäure-Moleküle sowie sämtliche H-Atome sind weggelassen.

diamantoiden Netzwerke durch eine Elementartranslation a (*Fig. 3*) ineinander überführbar sind. Dieses Durchdringungsprinzip ist analog dem von **2** [2] mit dem Unterschied, dass im vorliegenden Fall eine nahezu unverzerrte Dreifach-Diamantstruktur vorliegt (leichte tetragonale Stauchung um den Faktor 0,945). Die ausführliche Strukturanalyse bestätigte diese Schlüsse. *Fig. 2* zeigt ein entlang a projiziertes Symmetriediagramm mit den Tetracarbonsäure-Molekülen eines hohlen Überadamantan-Gerüsts. Eine schematische Ansicht der dreifachen Durchdringung ist in *Fig. 3* wiedergegeben; man vergleiche dieses Molekülgefüge mit der tetragonal elongierten Dreifach-Diamantstruktur von **2** (Abb. 3 in [2]). Der (O···O)-Abstand der intermolekularen, paarweisen H-Brücken beträgt 2,592(7) Å gegenüber 2,763(1) Å in **1** (s. o.): dieser kürzere Abstand verdeutlicht, dass anders als bei der fünffachen Durchdringung von **1** die drei Überdiamant-Netzwerke in der vorliegenden Architektur offenbar zwanglos ineinanderpassen.

Nach den eingangs angestellten Dichteabschätzungen muss die nahezu unverzerrte Dreifach-Diamantstruktur von **4** beträchtliche Hohlräume aufweisen, die als Kanäle entlang der näherungsweise vierzähligen Schraubenachsen parallel zur Zellkante a ausgebildet sind (mittlerer Kanalquerschnitt *ca.* $3,5 \times 4,5$ Å; *Fig. 2*). Die entsprechenden Kanäle in der Methantetraessigsäure **2** sind auf Grund der kleineren Molekül-Dimensionen und der Elongation der diamantoiden Verbände nicht hohl, sondern durch Carboxyl-O-Atome gefüllt [2]. In die offenen Röhren der drei ineinander verwobenen, weitmaschigen Überdiamant-Netzwerke von **4** sind nun die AcOH-Moleküle als Gäste eingebettet (*Fig. 3*). Angesichts der Stöchiometrie von 1,40 AcOH-Einheiten pro **4** sind die AcOH-Moleküle translatorisch fehlgeordnet, d. h. ihre relativen Lagen entlang der Zellkante a (Kanal-Achsen) in den einzelnen Kanälen sind statistisch und nicht der mittleren Kristall-Symmetrie unterworfen. Dessenungeachtet lassen sich für die C- und O-Atome der AcOH-Gastmoleküle mittlere Vorzugspositionen sinnvoll verfeinern (unter erheblicher Verbesserung der Strukturfaktor-Anpassung; s. o.), die nahelegen, dass die AcOH-Molekülebenen senkrecht zur Zellkante b liegen und die (C–C)-Bindungen in Kanalrichtung, d. h. parallel zu a verlaufen (*Tab.*, *Fig. 2–4*). Offensichtlich liegen in den Kanälen doppelt H-verbrückte AcOH-Dimere vor, die kolinear aneinandergereiht sind. Hierfür spricht auch, dass im Einklang mit der Stöchiometrie des Wirt-Gast-Komplexes das 0,70fache der Länge eines solchen Dimeren (*ca.* 10,6 Å) praktisch mit der Kantenlänge a übereinstimmt. Dies bedeutet weiterhin, dass die Kanäle lückenlos mit Gastmolekülen gefüllt sind.

Die Struktur der Kanäle, in die die AcOH-Moleküle eingebaut sind, lässt sich besonders schön als Dreifach-Helix veranschaulichen, wenn man bedenkt, dass das Diamant-Gitter als ein System von eng verknüpften vierstufigen Schrauben aufgefasst werden kann, die sich um die vierzähligen Schraubenachsen winden (vgl. *Fig. 3*). Die vorliegende Dreifach-Überdiamant-Wirtsstruktur kann demnach als ein vernetztes System von jeweils drei koaxialen, translationsäquivalenten Schrauben betrachtet werden, welche die eingeschlossenen AcOH-Moleküle umschlingen. Ein Ausschnitt der reizvollen Molekül-Architektur dieser symmetrischen Dreifach-Helix ist in *Fig. 4* zu sehen⁴⁾.

⁴⁾ Man vergleiche die doppelt-helikale Struktur der Wirtskanäle einer Einschluss-Verbindung von 2,6-Dimethylbicyclo[3.3.1]nonan-2,6-diol mit AcOEt-Gastmolekülen [7].

Zum Unterschied von **2** sind die Ebenen der COOH-Gruppen von **4** bezüglich der Kanäle tangential ausgerichtet, d. h. die Normalen der COOH-Ebenen stehen senkrecht auf der Kanal-Achse (Zellkante a ; Fig. 2 und 4). Dadurch kommen gleichzeitig dichte Kanal-Wände und ein maximaler Kanal-Querschnitt zustande. Die gegenüber der tetragonalen Methantetraessigsäure **2** reduzierte Kristall-Symmetrie in der vorliegenden orthorhombischen Einschluss-Verbindung erlaubt anstelle eines quadratischen Kanalquerschnitts ein rechteckiges Profil, das für den Einbau der AcOH-Moleküle von Vorteil ist (Fig. 2).

In kristalliner AcOH liegen keine doppelt verbrückten Dimeren, sondern einfach verbrückte Ketten vor [5], die auf Grund zu grosser lateraler Abmessungen keinen Platz in den vorliegenden Kanälen fänden. Schliesslich ist nochmals zu betonen, dass die Moleküle von **4** im hiesigen Komplex eine dreifache Diamantstruktur bilden und keine vierfache, wie einleitend diskutiert. Die Hohlräume sind im letzteren Fall augenscheinlich nicht gross genug, um die AcOH-Gastmoleküle unterzubringen, so dass der Dreifach-Diamantstruktur unter doppelter Erniedrigung des Durchdringungsgrads der Vorzug gegeben wird. Wir sind vor kurzem einem anderen Beispiel einer diamantoiden Einschluss-Verbindung auf der Grundlage eines Adamantantetracarbonsäure-Derivats begegnet, bei dem sogar nur eine zweifache Durchdringung mit folglich besonders grossen Hohlräumen vorliegt, die relativ voluminöse Gastmoleküle aufnehmen können [6].

Die vorliegende Dreifach-Überdiamantstruktur mit eingeschlossener AcOH verkörpert einen reizvollen, neuartigen Typus einer Kanaleinschluss-Verbindung. Die Fehlordnung der Gastmoleküle kann damit zusammenhängen, dass die Länge der AcOH-Dimeren nicht kommensurabel mit dem Durchmesser (*ca.* 7,3 Å) des Adamantan-Kerns von **4**, d. h. der Zellkantenlänge a , ist⁵⁾. Völlig geordnete diamantoider Festkörper-Einschluss-Verbindungen der vorliegenden Art erscheinen möglich mit Bernsteinsäure, Fumarsäure (Länge jeweils *ca.* 7,5 Å) oder I₂ (Länge *ca.* 7,0 Å) als Gastmolekülen, deren Querschnitt mit dem von AcOH grob vergleichbar ist. Insgesamt wurden unsere Erwartungen an die Fähigkeit substituierter tetraedrischer Adamantantetracarbonsäuren, Gastmoleküle einzuschliessen, nicht nur bestätigt, sondern sogar übertroffen: Bislang ist es uns nicht gelungen, das freie Dioxo-Derivat **3** zu kristallisieren, ebensowenig freies **4** oder **5**²⁾. Ähnliche Erfahrungen haben wir mit einem vergleichbaren anderen Derivat von **1** gemacht [6]. Wir schliessen rückblickend aus diesen Beobachtungen, dass die faszinierende Fünffach-Diamant-Architektur von **1** [1] ihre Stabilität einer glücklichen (Molekül-) Fügung verdankt, die einerseits keine Hohlräume offenlässt und andererseits zu grosse zwischenmolekulare Abstossungen zu vermeiden weiss. Die fünf sich durchdringenden, relativ starren Überdiamant-Verbindungen von **1** passen also gerade so zufriedenstellend ineinander, dass Gastmoleküle einschliesslich H₂O nicht willkommen sind.

Schlussbemerkung. – Nach unseren Erfahrungen zeichnet sich für tetraedrische Tetracarbonsäuren eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Überdiamant-Strukturen ab.

⁵⁾ Es sei festgehalten, dass auf Präzessionsaufnahmen der vorliegenden Einschluss-Verbindung **4** · (AcOH)_{1,40} keine Anomalien wie etwa Satellitenreflexe erkennbar sind. Ebensowenig lassen sich Überstruktur-Reflexe im Sinne einer Vervielfachung der Kantenlänge a ausmachen, die eine geordnete Struktur der AcOH-Moleküle erlauben würde. (Ein verdreifachter Wert von a entspräche beispielsweise ungefähr der doppelten Länge eines AcOH-Dimeren; vgl. Fig. 3.)

Mit solchen wohldefinierten und gut einschätzbaren Molekül-Architekturen als Wirtsgitter sollte eine gezielte systematische Planung neuer Festkörper-Einschluss-Verbindungen besonders wirksam möglich sein.

Wir danken dem *Fonds der chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747.
- [2] O. Ermer, A. Eling, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 856; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, im Druck.
- [3] O. Böttger, *Chem. Ber.* **1937**, *70*, 314.
- [4] W. Cochran, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 376.
- [5] R. E. Jones, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.*, **1958**, *11*, 484; I. Nahrngbauer, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 453; P.-G. Jönsson, *Acta Crystallogr.* **1971**, *B27*, 893.
- [6] O. Ermer, L. Lindenberg, J. Lex, unveröffentlicht.
- [7] R. Bishop, I. Dance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 992.