

ran-*P*-W(CO)<sub>5</sub>-Komplex<sup>[6]</sup> gefunden wurde. Der Winkel P-O2-C1 dagegen ist weniger spitz als in Epoxiden<sup>[7]</sup>. Der interessanteste Aspekt der Struktur ist darin zu sehen, daß sie sich an die Phosphaalken-Vorstufe „erinnert“. Die Summe der drei Winkel W-P-C6, W-P-C1 und C1-P-C6 (357.3°) ergibt annähernd 360°, den Wert für den ursprünglichen Phosphaalken-Komplex<sup>[3b]</sup>. Die Ebene des Oxaphosphiran-Ringes liegt nahezu orthogonal zur Ebene durch W-P-C1-C6 [90.3(0.2)°]. Das P-Atom scheint seine ursprüngliche sp<sup>2</sup>-Hybridisierung beizubehalten. Sogar die P-C1-Bindung ist mit 1.778(6) Å kürzer als für eine normale P-C-Einfachbindung erwartet. Die Struktur von **3** zeigt auch, daß die Epoxidation der P-C-Doppelbindung unter Retention der ursprünglichen *trans*-Konfiguration an **1** [Diederwinkel C3-P-C1-C6 161.3(5)°] abläuft. Allerdings ist die Retention beim sterisch weniger gehinderten Phosphaalken-Komplex **2** nicht vollständig. Zwar führt die Epoxidation von **2** hauptsächlich zu **4**<sup>[8]</sup>, und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** zeigt, wie das von **3**, keine *H*-C1-*P*-Kopplung<sup>[4]</sup>, womit bei **4** wahrscheinlich die gleiche *trans*-Konfiguration wie bei **3** vorliegt. Aber es entsteht neben **4** (δ<sup>31</sup>P = + 2.9 in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) in geringem Ausmaß (ca. 10%) eine andere Verbindung (δ<sup>31</sup>P = + 6.2), wahrscheinlich das **4** entsprechende *cis*-Isomer. Im Massenspektrometer zersetzen sich die Oxaphosphirane **3** und **4** vorwiegend über die Spaltung des Ringes in den terminalen Phosphanylidene-Komplex [MesP = W(CO)<sub>5</sub>] und den Aldehyd RCHO. Dieser Prozeß ist somit die Umkehrung des zuerst beschriebenen Syntheseweges für das Oxaphosphiran-System<sup>[11]</sup>.

### Experimentelles

Eine Lösung des Phosphaalken-Komplexes **1** (5.3 g, 1 × 10<sup>-2</sup> mol) in 30 mL THF wurde tropfenweise mit einer Lösung von *m*-Chlorperbenzoesäure (1.9 g, 1.1 × 10<sup>-2</sup> mol) in 10 mL THF versetzt. Die Reaktion verlief leicht exotherm. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach Abziehen des Hexans wurde der verbleibende Rückstand aus Pentan/CH<sub>3</sub>CN (50/50) umkristallisiert. 5.0 g **3**, 86% Ausbeute, farblose Kristalle, Fp = 68–69 °C. Die gleiche Prozedur mit **2** ergab nach dem Umkristallisieren **4** in 40% Ausbeute (neben ca. 10% *cis*-Isomer). Fp = 61–64 °C.

Eingegangen am 5. Juni 1990 [Z 3999]

- [1] G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3105; siehe auch: E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1050.
- [2] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4026. Ein stabiles Phosphaalken-*P*-Oxid wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert: R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 157.
- [3] a) A. Marinetti, F. Mathey, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1382; b) A. Marinetti, S. Bauer, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **9** (1990) 793.
- [4] **3**: Fp = 68–69 °C (Pentan/Acetonitril); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = + 3.8, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>183</sup>W) = 300 Hz; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.96 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 6.8 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>C), 0.99 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 6.3 Hz, <sup>4</sup>J(HP) = 1.15 Hz, 3H, Me<sub>2</sub>C), 1.73 (m, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 1.95 (s, 3H, Me), 2.30 (s, 3H, Me), 2.40 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 9.9 Hz, 1H, O-CH), 2.61 (s, 3H, Me), 6.51 (s, br., 2H, Aren-H); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 19.15 (s, Me), 19.57 (d, J(CP) = 12.2 Hz, Me), 20.44 (d, J(CP) = 9.4 Hz, Me), 20.87 (d, J(CP) = 8.5 Hz, Me), 20.96 (s, Me), 31.32 (s, CHMe<sub>2</sub>), 69.78 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 28.1 Hz, O-CH), 194.96 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 7.9 Hz, *cis*-CO); der Isopropylsubstituent weist zwei nicht-äquivalente diastereotope Methylgruppen (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR) auf. Beide zeigen kleine Kopplungskonstanten <sup>4</sup>J(HP); es konnte lediglich die größere bei 200 MHz gemessen werden. MS (70 eV, <sup>184</sup>W): *m/z* 546 (*M*<sup>+</sup>, 4%), 474 (*M*<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 36), 446 (474 – CO, 36), 418 (474 – 2 CO, 19), 390 (474 – 3 CO, 100). Korrekte C,H-Analyse.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **3**: C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>PW; Kristalle von **3** wurden bei 4 °C aus Acetonitril erhalten. Die Daten wurden bei 18 ± 1 °C auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Für die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur wurde das Enraf-Nonius-SDP-Programmpaket verwendet. Raumgruppe C2/c; *a* = 32.539(3), *b* = 7.164(1), *c* = 21.984(2) Å, β = 125.79(1)°; *V* = 4156.8(1.9) Å<sup>3</sup>; *Z* = 8; ρ<sub>ber.</sub> = 1.740 g cm<sup>-3</sup>; MoK<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 0.71073 Å); Graphit-Monochromator; μ = 58.0 cm<sup>-1</sup>; *F*(000) = 2080. 6030 Reflexe im Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 60.0°, davon

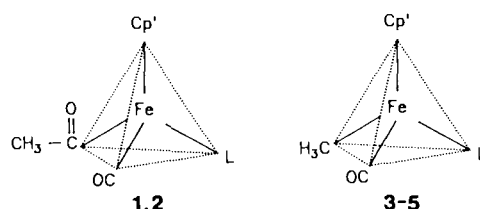
3248 beobachtete (*F*<sup>2</sup> < 3.0σ(*F*<sup>2</sup>)). Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst. Wasserstoffatome in berechneten Lagen, Nichtwasserstoffatome anisotrop. Es wurde ein Nicht-Poisson-Gewichtungsschema mit einem *p*-Faktor von 0.05 verwendet. *R* = 0.029, *R*<sub>w</sub> = 0.037, *G. O. F.* = 1.03. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54755, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] B. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **8** (1989) 2671.
- [7] C-O-C-Ringinnenwinkel nahe 61°; E. G. Lewars in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon, Oxford 1984, S. 98.
- [8] **4**: <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = + 2.9; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.28 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 5.8 Hz, <sup>3</sup>J(HP) = 16.6 Hz, 3H, Me-CH), 1.94 (s, 3H, Me), 2.22 (s, 3H, Me), 2.59 (s, 3H, Me), 2.76 (q, <sup>3</sup>J(HH) = 5.8 Hz, 1H, O-CH), 6.49 (m, 2H, Aren-H); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 16.46 (s, Me-CH), 20.24 (d, J(CP) = 9.2 Hz, Me), 20.85 (d, J(CP) = 10.5 Hz, Me), 20.96 (s, Me), 60.71 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 30.8 Hz, O-CH), 194.89 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 8.5 Hz, *cis*-CO); MS (70 eV, <sup>184</sup>W): *m/z* 518 (*M*<sup>+</sup>, 4%), 474 (*M*<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 32), 446 (474 – CO, 30), 418 (474 – 2 CO, 13), 390 (474 – 3 CO, 100).

## Katalytische Hydrosilylierung oder Hydrierung an einer Koordinationsstelle von [Cp'Fe(CO)(X)]-Fragmenten\*\*

Von Henri Brunner\* und Konrad Fisch

Bei den für die Hydrosilylierung von Olefinen und Ketonen vorgeschlagenen Mechanismen benötigt der katalytisch aktive Übergangsmetallkomplex drei Koordinationsstellen, zwei für die oxidative Si-H-Addition und eine für die Bindung des ungesättigten Substrats<sup>[1–3]</sup>. Bei diesen Reaktionen treten häufig Nebenprodukte auf. So können beispielsweise aus enolisierbaren Ketonen Silylenolether entstehen<sup>[4, 5]</sup>. Wir berichten hier über die Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan, bei der Eisenkomplexe als Homogenkatalysatoren dienen, die an einer Koordinationsstelle abläuft und nicht zu Nebenprodukten führt. Als Katalysatoren wurden die Acetylkomplexe (+)- und (–)-**1** und -**2**<sup>[6]</sup>, die Methylkomplexe (+)- und (–)-**3** bis -**5**<sup>[7]</sup> sowie [Cp'Fe(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)] verwendet<sup>[8]</sup>.



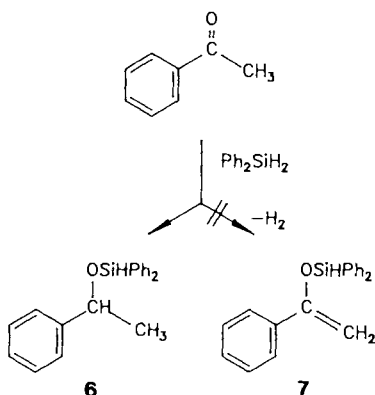
**1, 3**: Cp' = Cyclopentadienyl (Cp)  
**2, 4**: Cp' = Indenyl (Ind); **5**: Cp' = 1-*t*-Bu-Indenyl  
 L = [S]-(+)-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P-N(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Erwärmt man äquimolare Mengen von Acetophenon und Diphenylsilan in Gegenwart von 0.5–1.0 Mol-% Eisenkomplex, so setzt nach einer Induktionsperiode die Hydrosi-

[\*] Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. K. Fisch  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] Optisch aktive Übergangsmetallkomplexe, 101. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert. – 100. Mitteilung: H. Brunner, H. Peter, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

lylierung ein<sup>[9]</sup>. Je nach Katalysator unterscheiden sich die Temperaturen, bei denen die Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, erheblich; überraschenderweise korrelieren sie mit den Temperaturen, die für die Epimerisierung am Fe-Atom des Katalysators erforderlich sind (80 und 60 °C bei den Acetylkomplexen 1 bzw. 2<sup>[10]</sup>, 70 und 50 °C bei den Methylkomplexen 3 bzw. 4<sup>[11]</sup>). Nach 24 Stunden erhält man bei diesen Temperaturen in allen Fällen quantitativ das silylierte 1-Phenylethanol 6. Silyliertes Enol 7 kann in keinem Fall nachgewiesen werden.



Offenbar ist sowohl bei der Epimerisierung als auch bei der Bildung der katalytisch aktiven Spezies die Phosphanabspaltung aus den Komplexen 1–4 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt<sup>[13]</sup>. Gestützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, daß kleine Trialkylphosphane die Reaktion hemmen. Dagegen wird der ebenfalls als Katalysator verwendete Komplex  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$  durch Methylgruppenwanderung aktiviert<sup>[14]</sup>. Dabei entsteht die gleiche Zwischenstufe,  $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)]$ , wie bei der Phosphanabspaltung aus 1. Bei 70 °C ist in Gegenwart von 1.0 Mol-%  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$  die katalytische Hydrosilylierung innerhalb von 24 Stunden ebenfalls vollständig.

Die Acetylkomplexe 1 und 2 können nach Ablauf der Katalyse durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Pentan/Diethylether 4/1 zurückgewonnen werden, der Komplex  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$  hingegen wird bei der Katalyse verbraucht.

Ein möglicher Mechanismus für diese katalytische Hydrosilylierung ist die Addition von Diphenylsilan an das bei der thermischen Phosphanabspaltung oder Methylwanderung entstehende 16-Elektronenfragment und die Reaktion des Addukts mit Acetophenon unter Bildung von koordiniertem 6, dessen Abspaltung das 16-Elektronenfragment rückbildet. Für die Addition des Silans an das koordinativ ungesättigte Komplexfragment kommen zwei Möglichkeiten in Frage: die oxidative Addition unter Spaltung einer Si-H-Bindung und die Bildung einer M-Si-H-Dreizentrenbindung, wie sie für  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{silan})]$ -Komplexe bereits nachgewiesen wurde<sup>[15–17]</sup>.

Eine Addition der Si-H-Bindung an die Acetylgruppe der Komplexe schließen wir aus, da diese Addition zusätzliche Katalysatoren erfordert<sup>[18]</sup> und auch die Methylkomplexe 3 und 4 die Hydrosilylierung katalysieren. Daß kein Silylenol-ether 7 entsteht, erklären wir damit, daß die Hydrosilylierung über eine Fe-Si-H-Dreizentrenbindung abläuft und nicht über Fe-H-Spezies. Bei der durch Hydridorhodiumkomplexe katalysierten Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan dagegen wird neben dem Silylether 6 stets auch der Enolether 7 (in wechselnden Mengen) gebildet<sup>[4, 5]</sup>. Die bei allen Katalysen auftretenden, unterschiedlich langen Induktionsperioden dürften auf die Desaktivierung der ka-

talytisch aktiven Spezies zu Beginn der Reaktion durch Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen sein.

Das Ausbleiben optischer Induktion bei Verwendung der optisch aktiven Katalysatoren 1–4 ist das Resultat rascher Racemisierung der katalytisch aktiven Spezies. Überraschenderweise ergibt aber auch die Katalyse mit dem optisch aktiven Komplex 5, dessen planar chirale Struktur bei 200 °C noch nicht isomerisiert, keine optische Induktion. Wir deuten diesen Befund so, daß Acetophenon das koordinierte Diphenylsilan von der dem Komplex abgewandten Seite angreift. Dabei ist das sich neu bildende Asymmetriezentrum zu weit von der planar chiralen Gruppe entfernt.

Der Komplex  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$  und auch der Komplex  $[\text{IndFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$  können als Hydrierkatalysatoren verwendet werden. Beispielsweise katalysieren sie bei 110 °C und 50 bar  $\text{H}_2$ -Druck in THF die Hydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol zu Isopropylbenzol<sup>[19]</sup>. Allerdings werden wegen der raschen Desaktivierung der eingesetzten Komplexe – Bildung der dimeren Verbindungen  $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ , die katalytisch inaktiv sind, – nur relativ wenige Katalysezyklen erreicht. Die Phosphankomplexe 3 und 4 zersetzen sich bei der Hydrierung von  $\alpha$ -Methylstyrol (90 °C, 50 bar  $\text{H}_2$ , THF) sogar so rasch, daß nur wenige Prozent Hydrierung zu erzielen sind. Wir erklären die katalytische Hydrierung über einen  $\eta^2\text{-H}_2$ -Komplex, der sich unter den Reaktionsbedingungen aus der ungesättigten Zwischenstufe  $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)]$  in Konkurrenz zu THF- und Olefinkomplexen bildet und der mit  $\alpha$ -Methylstyrol ähnlich reagiert wie die Fe-gebundene SiH-Gruppe mit Acetophenon.  $\eta^2\text{-H}_2$ -Komplexe sind auch bei der Zersetzung von  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$  und  $[\text{IndFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$  in Gegenwart von Wasserstoff postuliert worden<sup>[20]</sup>.

Die Mehrzahl der Reaktionen von Organometallverbindungen verläuft über Zwischenstufen mit einer freien Koordinationsstelle am Metall. Diese freien Koordinationsstellen für Katalysen nutzbar zu machen, sollte Katalysatoren erschließen, deren Aufbau genau bekannt ist<sup>[21]</sup>.

Eingegangen am 23. Mai,  
ergänzte Fassung am 3. August 1990 [Z 3975]

#### CAS-Registry-Nummern:

(–)-1, 67375-04-6; (+)-1, 67291-26-3; (–)-2, 74984-64-8; (+)-2, 74945-73-6; (–)-3, 59727-90-1; (+)-3, 59568-04-6; (–)-4, 123075-70-7; (+)-4, 123163-87-1; (–)-5, 129286-99-3; (+)-5, 129388-44-9; 6, 51276-65-4;  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$ , 12080-06-7;  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ , 775-12-2; Acetophenon, 98-86-2;  $\alpha$ -Methylstyrol, 98-83-9; Isopropylbenzol, 98-82-8.

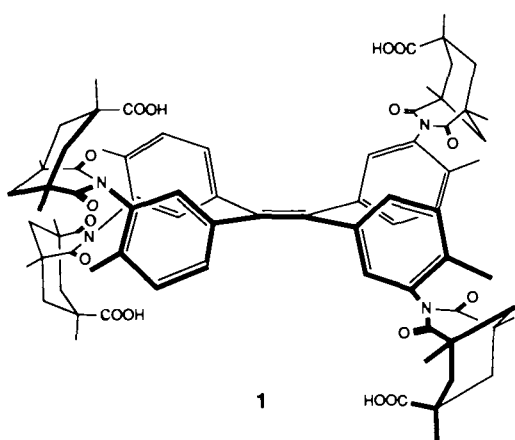
- [1] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 407.
- [2] I. Ojima, K. Hirai in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic Press, Orlando, FL, USA 1985, S. 103.
- [3] F. Seitz, M. S. Wrighton, *Angew. Chem.* 100 (1988) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1989) 289.
- [4] K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* 46 (1972) C65.
- [5] H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* 122 (1989) 499.
- [6] H. Brunner, H. Vogt, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 181.
- [7] H. Brunner, H. Vogt, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) 223.
- [8] Die Strukturformeln zeigen die bei  $\lambda = 436$  nm linksdrehenden Formen von 1–4, die am Fe-Zentrum (R)- und am C-Zentrum von L (S)-Konfiguration haben.
- [9] 1.0 mL (8.0 mmol) Acetophenon, 1.6 mL (8.0 mmol) Diphenylsilan, 0.5–1.0 Mol-% Katalysator. Die Hydrosilylierung läßt sich  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgen. Die Induktionsperiode kann mehrere Minuten, aber auch wenige Stunden betragen.
- [10] Für die im Verlauf von Stunden eintretende Epimerisierung läßt sich kein einfaches Zeitgesetz formulieren [14].
- [11] Die Halbwertszeiten für die Epimerisierung von 3 und 4 in  $[\text{D}_6]$ Benzol betragen 70 min bei 70 °C bzw. 37 min bei 50 °C [12].
- [12] H. Brunner, K. Fisch, P. G. Jones, J. Salbeck, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1521.

- [13] Bei Ersatz des Aminophosphans L durch  $\text{PPh}_3$  in den Komplexen 1–4 bleibt die katalytische Aktivität erhalten.
- [14] H. Brunner, H. Vogt, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2186.
- [15] D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 975.
- [16] H. Rabaa, J.-Y. Saillard, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 330 (1987) 397.
- [17] Die  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{silan})]$ -Komplexe katalysieren die Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan nicht; für eine stöchiometrische Reaktion haben wir Anhaltspunkte.
- [18] E. J. Crawford, P. K. Hanna, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6891.
- [19] 1.50 mL (11.6 mmol)  $\alpha$ -Methylstyrol, 0.50 g (2.6 mmol)  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$  in 5 mL THF, 50 bar  $\text{H}_2$ , 110 °C; Hydriergrad 90% ( $^1\text{H}$ -NMR-Integration).
- [20] T. C. Forschner, A. R. Cutler, *Inorg. Chim. Acta* 102 (1985) 113.
- [21] Vor kurzem erschienen Veröffentlichungen über die Verwendung von  $[(\text{Aren})\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-HSiHPh}_2)]$ -Komplexen als Katalysatoren zur Aktivierung der Si-H-Bindung von Diphenylsilan in thermischen Reaktionen: O. B. Afanasova, Yu. E. Zubarev, T. M. Sokolova, E. A. Chernyshev, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 1909; E. Matarasso-Tchiroukhine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 681.

## Kooperative Wechselwirkungen bei der molekularen Erkennung – die Bindung von Diaminen an eine Tetracarbonsäure\*\*

Von Frank Ebmeyer und Julius Rebek, Jr.\*

Das Konzept der Präorganisation ist für Untersuchungen zur molekularen Erkennung in den letzten Jahren praktisch schon zum Paradigma geworden. Dieses Konzept besagt, daß Bindungselektivität und starke Affinitäten erhalten werden können, wenn die Konformation des freien Wirtmoleküls der im Komplex nahekommmt<sup>[1]</sup>. Es war jedoch immer schwierig, die Enthalpie-Beiträge zur Destabilisierung des Grundzustandes von den Beiträgen, die durch entropische Faktoren wie eingeschränkte Beweglichkeit bestimmt werden, zu unterscheiden. In der hier beschriebenen Arbeit nutzen wir einen allosterischen Effekt zur Präorganisation und ermittelten die Affinitätsverstärkung, die man aufgrund solcher weitreichender Wechselwirkungen erwarten kann. Die Studien wurden mit der Tetracarbonsäure 1, einem Derivat der Kempischen Tricarbonsäure, durchgeführt. In 1 kön-

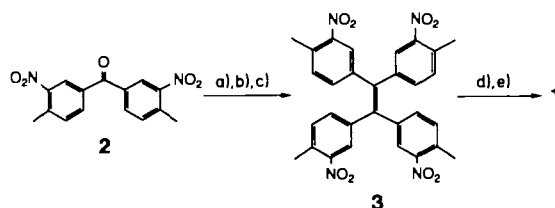


[\*] Prof. J. Rebek, Jr., Dr. F. Ebmeyer  
Department of Chemistry  
Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert. F. E. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Postdoktoranden-Stipendium. Wir danken Dr. J. Schröder und Dr. P. Ballester für NMR-Messungen.

nen die sauren OH-Gruppen von bis zu vier Carboxygruppen ins Zentrum des Moleküls ragen.

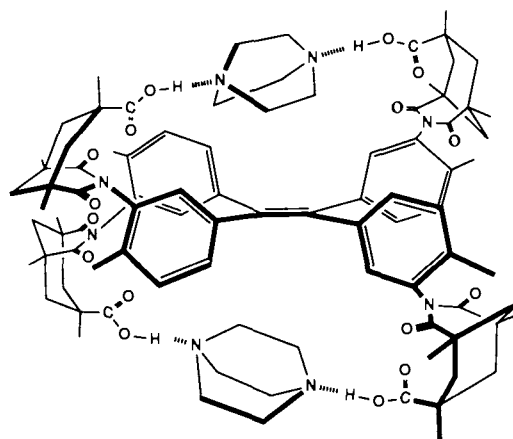
1 wurde aus dem Dinitrobenzophenon 2<sup>[2]</sup> über dessen Hydrazone synthetisiert. Oxidation des Hydrazons mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lieferte die entsprechende Diazoverbindung, die in heißem Benzol mit  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  als Katalysator zum Tetraphenylethylen-Derivat 3 umgesetzt wurde; das entsprechende Ketazin und das Keton 2 entstanden dabei als Nebenprodukte. Reduktion von 3 mit Raney-Nickel in Dioxan lieferte das Tetraamin, aus dem 1 durch Kondensation mit vier Äquivalenten Kempischer Tricarbonsäure<sup>[3]</sup> dargestellt wurde (Schema 1).



Schema 1. a) Hydrazin, Ethanol, 82%; b)  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 96%; c)  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , Benzol, 35%; d)  $\text{H}_2$ , Raney-Ni, Dioxan, 3 bar, 95%; e) Anhydridsäurechlorid der Kempischen Tricarbonsäure, Pyridin, Dimethylaminopyridin (DMAP), 30%.

Nach Molecular-Modelling-Studien sollten sich einige Diamine als Gastmoleküle für 1 eignen. Hydrazin, Ethylendiamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) und 2-Aminopyrimidin wurden ausgewählt, und es wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Titrations von 1 mit diesen Diaminen in  $\text{CDCl}_3$  durchgeführt.

Es wurden die Tieffeldverschiebungen ( $\Delta\delta = 0.15\text{--}0.60$ ) der aromatischen Protonen des Gasts in 2, 2', 2'' und 2''' verfolgt. Die Titrationskurven sprechen für die Bildung eines 1:2-Komplexes; Modelle für 1:1-Komplexe wie die Eadie-Hofstee-Auftragung<sup>[4]</sup> passen nicht zu den experimentellen Daten, lediglich Hill-Auftragungen ergeben sigmoide Kurven. Während bei Raumtemperatur ein schneller Austausch stattfindet, zeigt der DABCO-Komplex in  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  einen langsamen Austausch; es treten dabei Signale des 1:1- und des 1:2-Komplexes sowie des freien Wirts auf. Strahlt man bei einer 1:2-Mischung von 1 und DABCO in  $\text{CDCl}_3$  in die DABCO-Resonanz ein, so ist ein intermolekularer NOE-Effekt von +30% für die aromatischen 2,2',2'',2'''-Protonen des Wirts zu beobachten. Die Ergebnisse sind mit der in Schema 2 gezeigten Struktur in Einklang. Schnellatom-bombardierungen(FAB)-Massenspektren (Matrix: *m*-Nitro-



Schema 2. Vorschlag für die Struktur des 1:2-Komplexes von 1 mit DABCO.