

delokalisierte Elektronen in den einheitlich gebauten TCNQ-Stapeln und das elektrische und magnetische Verhalten im Bereich von 40–90 K auf Änderungen der Struktur zurück.

Eingegangen am 16. Mai 1990 [Z 3960]

CAS-Registry-Nummern:
1,117009-12-8; $^{12}\Theta$ [(TCNQ)₄]^{2Θ}, 117009-13-9; 1 · 2(2,5-Dibromtetracyanochinodimethan), 130201-39-7.

- [1] Z. Yoshida, T. Sugimoto, *Angew. Chem. 100* (1988) 1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1573.
- [2] M. R. Bryce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1985, 1675.
- [3] Y. Misaki, Y. Matsumura, T. Sugimoto, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 5289.
- [4] K. Takahashi, T. Nihira, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 5903.
- [5] Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem. 101* (1989) 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1052.
- [6] M. R. Bryce, A. J. Moore, D. Lorcy, A. S. Dhindsa, A. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 470.
- [7] S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* 92 (1980) 1.
- [8] M. R. Bryce, A. J. Moore, *Synth. Met.* 25 (1988) 203.
- [9] a) Kristall-Daten von 1: $M_r = 436.7$, monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.007$, $b = 12.719$, $c = 19.332 \text{ \AA}$, $\beta = 99.44^\circ$, $V = 2184.7 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.328 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 912$, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 4.3 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$. 3027 unabhängige Reflexe, von denen 1691 nicht benutzt wurden; Gewichtung $w = 6.0041/\sigma^2(F)$, $R = 0.082$, $R_w = 0.063$; maximale Restelektronendichte: 0.34 e\AA^{-3} . b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] Das analoge TCNQ-Derivat 11,11,12,12-Tetracyan-9,10-antrachinodimethan nimmt eine ähnliche Schmetterlingskonformation ein; Daten zur Struktur von Salzen dieses Acceptors wurden bisher nicht mitgeteilt; siehe A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 618; A. M. Kini, D. O. Cowan, F. Gerson, R. Mockel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 556. Für Strukturdaten zu weiteren stark verdrillten TTF-Derivaten, bei denen die TTF-Einheit in eine Käfigstruktur eingebaut ist, siehe J. Röhrich, P. Wolf, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. 100* (1988) 1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1377; B. Girmay, J. D. Kilburn, A. E. Underhill, K. S. Varma, M. B. Hursthouse, M. E. Harman, J. Becher, G. Bojesen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1406.
- [11] Dies ist eine höchst ungewöhnliche Stöchiometrie für einen TCNQ-Komplex; siehe G. J. Ashwell, *Phys. Status Solidi B86* (1978) 705.
- [12] Kristall-Daten von $^{12}\Theta$ [(TCNQ)₄]^{2Θ}: $M_r = 1253.5$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.725(1)$, $b = 15.035(3)$, $c = 15.537(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.38(2)$, $\beta = 83.16(1)$, $\gamma = 87.15(1)^\circ$, $V = 1537.1 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.354 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 1$, $F(000) = 644$, $\mu(\text{Cu}_\text{Ka}) = 18.5 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$. 3600 unabhängige Reflexe, von denen 1007 nicht benutzt wurden; Gewichtung $w^{-1} = \sigma^2(F)$, $R = 0.048$, $R_w = 0.052$; maximale Restelektronendichte: 0.24 e\AA^{-3} [9b].
- [13] Über hoch leitfähige Salze eines stark verdrillten Polyarens wurde kürzlich berichtet: P. Michel, A. Moradpour, M. Ribault, P. Petit, J.-J. Andre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1173.

Vanadium(-I)-Stickstoffkomplexe mit end-on koordiniertem N_2 : funktionelle Modelle für die „alternative Nitrogenase“***

Von Claus Woitha und Dieter Rehder*

Kürzlich wurde gefunden, daß im Stickstoff-fixierenden Bakterium *Azotobacter* neben einer Molybdän-Nitrogenase auch „alternative Nitrogenasen“ codiert sind, die anstelle von Mo Vanadium^[1] oder Eisen^[2] im Wirkzentrum enthalten. Daß Vanadium bei der in-vivo-Fixierung des Stickstoffs

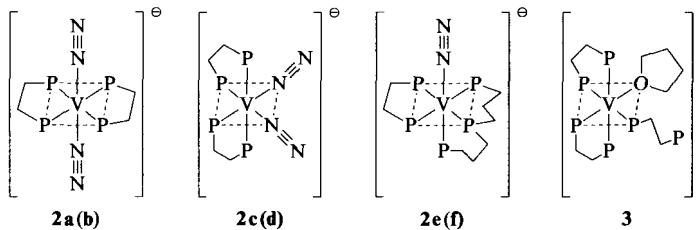
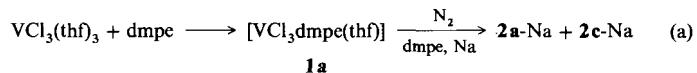
[*] Prof. Dr. D. Rehder, Dipl.-Chem. C. Woitha
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz, W-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

eine Rolle spielen kann, ist schon seit über einem halben Jahrhundert bekannt.^[3] Aber auch die in-vitro-Reduktion von N_2 zu NH_3 und/oder N_2H_4 gelingt, etwa in alkalischen, V^{2+} - und Mg^{2+} -haltigen Lösungen^[4] oder im System V^{2+} /Dicarboxylat^[5]. In letzterem Falle wurde ein zweikerniges, N_2 -verbrücktes Intermediat postuliert. Die Struktur des N_2 -verbrückten V^{II} -Komplexes $\{[(o-\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{V}(\text{NC}_5\text{H}_4)]_2\mu\text{-N}_2\}$ ist im jüngsten Zeit bestimmt worden^[6]. Wir haben nun eine Reihe bei Raumtemperatur stabiler, in Substanz isolierbarer V^{-1} -Stickstoffkomplexe mit end-on-koordiniertem N_2 synthetisiert.

Derartige Komplexe sind bisher lediglich in Tieftemperaturmatrizes (z. B. $\text{V}(\text{N}_2)_6$ ^[7] und $[\text{CpV}(\text{NO})_2\text{N}_2]$ ^[8]) oder in Lösung unterhalb 220 K ($[\text{V}(\text{CO})_5\text{N}_2]$ ^[9]) identifiziert worden. Eine Stabilisierung erreicht man wie bei den vergleichbaren, als funktionelle Modelle der Mo-Nitrogenase angesehenen Komplexen von Mo^0 mit mehrzähligen Phosphanen als Stützliganden.

Die anionischen Vanadiumkomplexe **2a–f** (Schema 1) der Zusammensetzung $[\text{Vp}_n(\text{N}_2)_{6-n}]^\ominus$ (p_n bezeichnet die Zahl der koordinierten Phosphorfunktionen eines oder zweier mehrzähliger Phosphane) entstehen in Form ihrer Na-Salze bei der Reduktion von $[\text{VCl}_3\text{p}_n(\text{thf})_{3-n}]^{10}$ **1** mit Natriumsand in Gegenwart des Phosphans unter N_2 (siehe Gl. (a) für $p_n = \text{Bis}(\text{dimethylphosphino})\text{ethan}$, dmpe), wenn katalytische Mengen an Naphthalin zugesetzt werden.



Schema 1. **2b, d, f** bezeichnet die analogen $^{15}\text{N}_2$ -Komplexe.

Die Zusammensetzung der nach Gleichung (a) erhaltenen Reaktionslösung läßt sich aus ihrem ^{51}V -NMR-Spektrum (Abb. 1, Spektrum A) ermitteln^[11, 12a]. Hauptprodukt ist der *trans*-Komplex **2a**, charakterisiert durch ein Quintett ($^1J(^{31}\text{P}, ^{51}\text{V}) = 314 \text{ Hz}$) bei $\delta(^{51}\text{V}) = -1123$. Daneben liegt aber auch das *cis*-Isomer **2c** vor ($\delta(^{51}\text{V}) = -978$, $\text{A}_{2}\text{B}_2\text{X}$ -Spin-System, $J(^{31}\text{P}^A, ^{51}\text{V}) = 316$, $J(^{31}\text{P}^B, ^{51}\text{V}) = 253 \text{ Hz}$). Reaktionsführung bei Temperaturen um 240 K erhöht den Anteil am *cis*-Isomer **2c**. Im IR-Spektrum der THF-Lösung wird für **2a** eine intensitätsstarke, breite Bande für $\nu(\text{NN})$ bei 1763 cm^{-1} (Nujol: 1759 cm^{-1}) gefunden. **2c**, das als Na-Salz bei tiefen Temperaturen mit Hexan in reiner Form ausgefällt werden kann, weist im IR-Spektrum (Nujol) zwei intensitätsgleiche Banden bei 1791 und 1674 cm^{-1} auf.

Den direkten Nachweis für die Bildung von N_2 -Komplexe liefert die Reduktion [Gl. (a)] unter $^{15}\text{N}_2$: Im ^{51}V -NMR-Spektrum wird nun eine zusätzliche Triplettaufspaltung der einzelnen Multiplett-Komponenten beobachtet (Abb. 1, Spektrum B: *trans*- $^{15}\text{N}_2$ -Komplex **2b**: $J(^{15}\text{N}, ^{51}\text{V}) = 57(1) \text{ Hz}$; *cis*- $^{15}\text{N}_2$ -Komplex **2d**: $J(^{15}\text{N}, ^{51}\text{V}) = 67(6) \text{ Hz}$)^[12b]. Im IR-Spektrum verschiebt sich der Wert für $\nu(\text{NN})$ des *trans*-Komplexes nach $\tilde{\nu} = 1695 \text{ cm}^{-1}$.

Die Werte für die ^{31}P , ^{51}V -Kopplungen liegen im Bereich derer, die auch für andere niedrigwertige Alkylphosphan-Va-

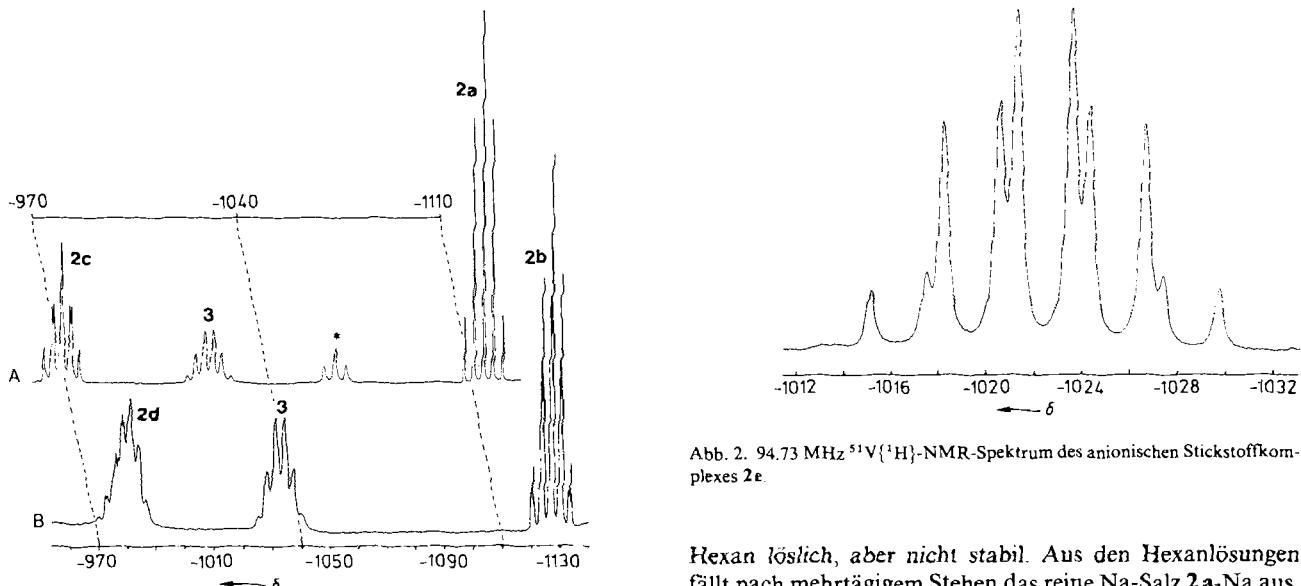
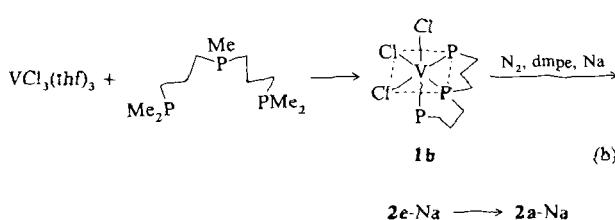


Abb. 1. 94.7 MHz $^{51}\text{V}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches, das bei der Reduktion von **1a** mit Na unter $^{14}\text{N}_2$ (A) bzw. $^{15}\text{N}_2$ (B) bei 273 K entsteht. Im Falle A wird nur das Kopplungsmuster beobachtet, das auf ^{31}P , ^{51}V -Kopplung zurückzuführen ist. In B kann in den beiden Stickstoffkomplexen **2b** und **2d** zusätzlich eine ^{15}N , ^{51}V -Kopplung beobachtet werden. **3** ($\text{L} = \text{THF}$, vorläufige Formulierung) enthält keinen Stickstoff. Das mit * gekennzeichnete Triplet ist nicht zugeordnet.

nadiumkomplexe gefunden wurden^[14]. Über $^{14/15}\text{N}$, ^{51}V -Kopplungskonstanten, die in der Größenordnung den hier ermittelten vergleichbar sind, wurde bislang nur sporadisch und auch nur für V^v-Verbindungen berichtet^[15]. Das Fehlen einer Feinaufspaltung des im ^{51}V -NMR-Spektrum bei $\delta = -1032$ auftretenden Sextetts (Verbindung **3**, Abb. 1.) zeigt, daß in diesem Falle kein N_2 koordiniert ist. **3** hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $[\text{V}(\text{dmpe})_3(\text{thf})]^\ominus$ (wobei fünf der verfügbaren sechs P-Funktionen am Vanadium koordiniert sind^[12c]).

Gleichwohl gelingt es aber, auch einen anionischen Stickstoffkomplex mit nur einem N_2 -Liganden (**2e**) herzustellen [Gl. (b)]. Eingesetzt werden das dreizähnige Phosphan **bdpm** (Bis(3-dimethylphosphinopropyl)methylphosphan)^[16] und **dmpe**.



Das bei der Reduktion von **1b** zunächst entstehende komplexe Anion **2e** weist im IR-Spektrum (THF) eine charakteristische N-N-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ auf. $\nu(\text{N-N})$ für **2f**, den analogen $^{15}\text{N}_2$ -Komplex, liegt im IR-Spektrum (THF) bei $\tilde{\nu} = 1678 \text{ cm}^{-1}$. Abbildung 2 zeigt das ^{51}V -NMR-Spektrum von **2e**. Das A_5BX -Spinsystem ($^1J(^{31}\text{P}^A, ^{51}\text{V}) = 291 \text{ Hz}$, $^1J(^{31}\text{P}^B, ^{51}\text{V}) = 222 \text{ Hz}$) verdeutlicht, daß für das Kopplungsmuster weniger die chemische Inäquivalenz etwa end- und mittelständiger Alkylphosphanfunktionen, als vielmehr deren Position bezüglich des N_2 -Liganden ausschlaggebend ist. Ähnliches gilt für die Kopplungsmuster in den NMR-Spektren der Hydridokomplexe $\text{HM}_n(\text{CO})_{6-n}$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}; n = 2-4$)^[17]. **2e**-Na ist in

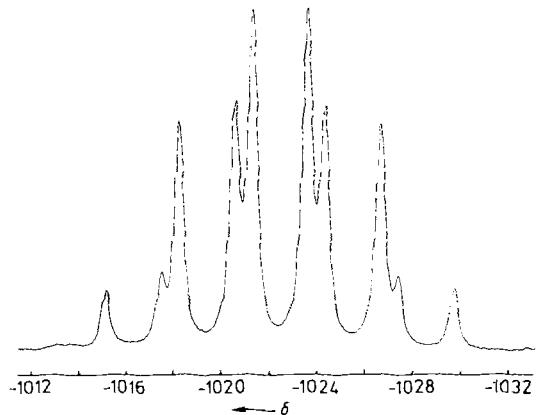


Abb. 2. 94.73 MHz $^{51}\text{V}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des anionischen Stickstoffkomplexes **2e**.

Hexan löslich, aber nicht stabil. Aus den Hexanolösungen fällt nach mehrtagigem Stehen das reine Na-Salz **2a**-Na aus.

Die Phosphan-stabilisierten V⁻¹-Komplexe sind den isovalenzelektronischen Mo⁰-Komplexen, z. B. *trans*-[Mo($\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$)₂(N_2)₂]^[13] spektroskopisch vergleichbar, zeigen aber auch die für einen anionischen gegenüber einem Neutralkomplex zu erwartenden Abweichungen. So liegt $\nu(\text{N-N})$ für den Mo-Komplex bei $\tilde{\nu} = 1928 \text{ cm}^{-1}$ und damit um ca. 170 cm^{-1} höher als im V-Komplex **2a**. Der ^{15}N -Kern ist im Mo-Komplex ($\delta(^{15}\text{N}) = +338$ ^[13]) stärker abgeschirmt als in **2b** ($\delta(^{15}\text{N}) = +423$ ^[18]). Interessanterweise kann nun auch in den Komplexen **2a** (b) der N_2 -Ligand in der aus der Chemie der Mo-Komplexe bekannten Weise durch Protonierung zu Ammoniak reduziert werden: Einleiten trockenen HCl-Gases in eine THF-Lösung von **2a**-Na bei -30°C überführt etwa 30% des N_2 in NH_4Cl (Hydrazin wird nur in Spuren gebildet). Daneben entstehen noch nicht im einzelnen identifizierte Chlorokomplexe, wahrscheinlich von V^{III}.

Arbeitsvorschriften

1 mmol $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ [19] wird in 10 mL THF gelöst, mit 2 mmol **dmpe** versetzt und unter Schutzgas gerührt. Die sogleich entstehende grüne Lösung von **1a** wird auf 273 K gekühlt, mit 8 mmol Natriumsand und 5 mg Naphthalin versetzt und 5 h unter N_2 gerührt. Aus der braunen Lösung, die als Hauptprodukt **2a**, daneben aber auch **2c** und **3** (sowie mitunter einen nicht weiter identifizierten V⁻¹-Komplex mit nur einem dmpe, $\delta(^{51}\text{V}) = -1072$, $J(\text{P}, \text{V}) = 360 \text{ Hz}$; vgl. Abb. 1, A) enthält, kann **2a**-Na mit ca. 100 mL *n*-Hexan als pyrophores, braunschwarzes, allerdings nicht ganz einheitliches Pulver gefällt werden. Wird die Umsetzung bei 220–240 K durchgeführt, so entsteht als Hauptprodukt **2c**-Na, das bei tiefen Temperaturen mit Hexan in reiner Form ausgefällt werden kann. **2c**-Na ist in Substanz bei Raumtemperatur unter N_2 beständig. Die Ausbeuten an **2a**-Na und **2c**-Na betragen 40%. In Lösung wandelt sich **2c** langsam in **2a** um. Im Vakuum verlieren beide Komplexe N_2 . Zur Darstellung der $^{15}\text{N}_2$ -Komplexe **2b** und **2d** wurde zu 99% mit $^{15}\text{N}_2$ angereicherter Stickstoff von Campro Scientific verwendet.

Reines **2a**-Na erhält man auf einem Umweg: 1 mmol $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ wird in 20 mL THF gelöst, mit 1 mmol **bdpm** versetzt und 1 h gerührt. Die **1b** enthaltende Lösung wird nach Einengen auf 5 mL mit 1 mmol **dmpe**, 200 mg Natriumsand und 20 mg Naphthalin versetzt und einen Tag bei 198 K, sodann einen weiteren Tag bei 230 K unter N_2 gerührt. Das Hauptprodukt ist der Stickstoffkomplex **2e**. Filtration über eine kurze Celluloseäule (2,5 × 1 cm) und Versetzen (bei 198 K) mit einem großen Überschuß *n*-Hexan führt zur Fällung kleiner Mengen **2c**-Na. Aus dem Filtrat fällt nach längerem Stehen bei Raumtemperatur mikrokristallines **2a**-Na aus.

Eingegangen am 13. August 1990 [Z 4132]

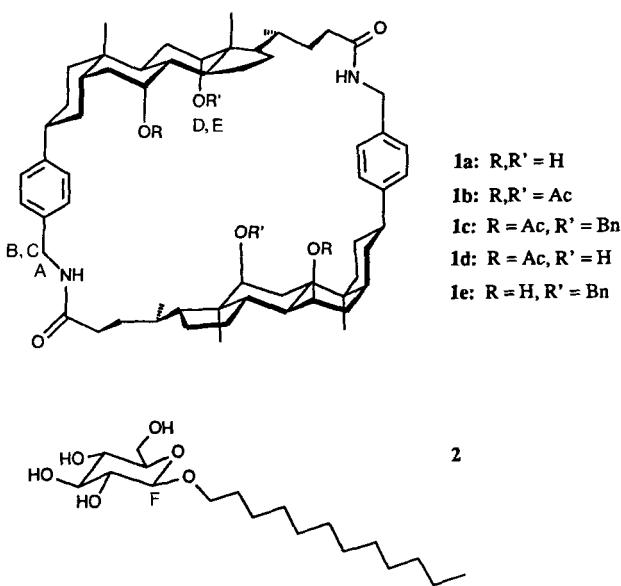
[1] B. J. Hales, E. E. Case, J. E. Morningstar, M. F. Dzeda, L. A. Mauterer, *Biochemistry* 25 (1986) 7251.

[2] K. Schneider, A. Müller, *Eur. J. Biochem.*, im Druck.

[3] H. Bortels, *Zentralbl. Bakteriol. Parasitenkr. Infektionskr. Abt. 2* 95 (1936) 37) 13.

- [4] A. Shilov, N. Denisov, O. Efimov, N. Shuvalov, N. Shuvalova, A. Shilova, *Nature (London)* 231 (1971) 460.
- [5] B. Folkesson, R. Larsson, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 33 (1979) 347.
- [6] J. J. H. Ederna, A. Meetsma, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6878.
- [7] H. Huber, T. A. Ford, W. Klotzbücher, W. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3176.
- [8] M. Herberhold, W. Kremlitz, H. Trampisch, R. B. Hitam, D. J. Taylor, A. J. Rest, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1261.
- [9] K. Ihmels, D. Rehder, *Chem. Ber.* 118 (1985) 895.
- [10] z. B. $[\text{VCl}_3(\text{dmpe})\text{thf}]$: J. Niemann, J. H. Teuben, J. C. Hoffmann, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 193; $[\text{VCl}_3\{\text{BuSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3\}\text{thf}]$: T. G. Gardner, G. S. Girolami, *Organometallics* 6 (1987) 2551.
- [11] ^{51}V -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AM 360-Spektrometer bei 94.726 MHz in 10 mm Röhrchen als THF-Lösungen (Gesamtkonzentration $c(\text{V})$ ca. 0.05 M) bei 298(1) K aufgenommen. Typische Einstellparameter: Sweepbreite 125 kHz, Zeitdomäne 8200 K, Pulswinkel 20°, kein Relaxationsdelay, Scanzahl 25 000. Alle $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte beziehen sich auf VOCl_3 als externem Standard.
- [12] a) ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, bedingt durch die nur partiell relaxierte skalare ^{51}V , ^{31}P -Kopplung ($J(^{51}\text{V}) = 7/2$) Signale von mehreren kHz Breite; b) Die $^2J(^{15}\text{N}, ^{51}\text{V})$ -Kopplung ist nicht aufgelöst. In Stickstoffkomplexen von W und Rh liegt sie bei wenigen Hz^[13]; c) nicht-koordinierter Phosphor: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (32.4 MHz, THF, H_3PO_4): $\delta = -53.8$ (d, $^3J(\text{P}, \text{P}) = 26$ Hz); vgl. unkomplexiertes dmpe: $\delta = -52.9$ (s).
- [13] Zusammengassend dargestellt in S. Donavan-Mtunzi, R. L. Richards, J. Mason, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 469.
- [14] a) D. Rehder, *Magn. Reson. Rev.* 9 (1984) 125; b) K. Ihmels, D. Rehder, *Organometallics* 4 (1985) 1334.
- [15] Beispiele für $J(^{14}\text{N}, ^{51}\text{V})$ sind $V(\text{NiBu})(\text{OrBu})_3$, 105 Hz (F. Preuss, H. Noichi, J. Kaub, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1085) und $VO(\text{NET}_2)(\text{O}i\text{Pr})_2$, 105 Hz (W. Priebsch, D. Rehder, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3058). Das bisher einzige Beispiel für eine (nicht aufgelöste) $J(^{15}\text{N}, ^{51}\text{V})$ -Kopplung ist $[\text{FeCl}_2\text{V}(^{15}\text{N}_3\text{S}_2)]^{10-}$, 88 Hz (D. Rehder, D. Fenske, G. Baum, H. Borgholte, K. Dehncke, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 1385).
- [16] M. Antberg, C. Prengel, L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4170.
- [17] S. Süßmilch, W. Glöckner, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* 388 (1990) 95; D. Rehder, M. Fornalczyk, P. Oltmanns, *ibid.* 331 (1987) 207; D. Rehder, P. Oltmanns, M. Hoch, C. Weidemann, W. Priebsch, *ibid.* 308 (1986) 19.
- [18] ^{15}N -NMR (36.49 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, ca. 1% Cr(acac)₃, 25°C, $\text{NH}_3(\text{fl.})$): $\delta = +423$ ($W_{1/2} = 470$ Hz; N_a) + 421 ($W_{1/2} = 130$ Hz; N_b). ^{51}V , ^{15}N -Kopplungen sind nicht aufgelöst. Beide sich überlagernden Signale haben den Habitus, der partieller Entkopplung der beiden Kerne (bedingt durch Quadrupolrelaxation) entspricht. Auch die ^{31}P , ^{15}N - und $^{15}\text{N}_a$, $^{15}\text{N}_b$ -Kopplungen, die in vergleichbaren Mo-Komplexen bei nur wenigen Hz liegen^[13], sind nicht aufgelöst.
- [19] a) Darstellung: J. P. Fackler, Jr. (Hrsg.): *Inorganic Synthesis*, Vol. 21, Wiley, New York 1982, S. 135. b) Struktur: F. A. Cotton, S. A. Duraj, G. L. Powell, W. J. Roth, *Inorg. Chim. Acta* 113 (1986) 81.

bindungs-Donor- und/oder Acceptorfunktionalität umgeben können^[4]. Wir haben unlängst über die Synthesen einer Reihe von „Cholaphanen“ **1a–e** berichtet^[5]. Da deren gemeinsames Gerüst eine Pyranose umschließen kann und **1a** sechs funktionelle Gruppen mit Wasserstoffbrückenbindungs-Donor/Acceptor-Vermögen (vier Hydroxygruppen und zwei sekundäre Amidgruppen) trägt, begannen wir, diese Makrocyclen als Rezeptoren für Kohlenhydratderivate zu untersuchen. Wir berichten nun über Hinweise, daß **1a** und **1e** in CDCl_3 an das in organischen Solventien lösliche Glucosid **2** mit Stabilitätskonstanten K_s im Bereich von 10^3 M^{-1} binden^[6].



Bei portionsweiser Zugabe des Glucosids **2** zu einer ca. 1 mM Lösung des Tetrahydroxylaphans **1a** in CDCl_3 zeigten sich im ^1H -NMR-Spektrum von **1a** eine Reihe von Veränderungen. Bei **1a** enthält der Bereich von $\delta = 4.2$ bis 5.8 ein Signal, das den zwei Amidprotonen entspricht (breites Triplet), und ein AB-Quartett der vier Benzylprotonen, die zudem alle mit einem der Amidprotonen koppeln (siehe Abb. 1a und Tabelle 1). Bei Zugabe von **2** werden das Signal

Tabelle 1. Ausgewählte ^1H -NMR-Daten für die Wirtverbindungen **1a** und **1e** und entsprechende Werte für ihre Komplexe mit **2** (durch Extrapolation; siehe Text). A,B,C: siehe die Formel von **1**.

	$\delta(\text{A})$	$\delta(\text{B/C})$	$(J(\text{A,B/C}) [\text{Hz}])$	$\delta(\text{CH}_2\text{O})$	$\delta(2\text{-Me})$	
1a	5.67	4.48 (5.9)	4.34 (5.1)		1.01	
1a + 2	6.75	4.8 (>8.1)	3.9 (<3.3)		0.97	
1e	5.58	4.27 (4.8)	4.51 (6.0)	4.6	4.36	0.99
1e + 2	6.37	4.71 (>7)	4.04 [a]	4.75	4.37	0.75

[a] Signal verbreitert, J zu gering, um klar erkennbar zu sein.

der Amid- und das der Benzylprotonen bei tieferem Feld tieffeldverschoben sowie das der Benzylprotonen bei höherem Feld hochfeldverschoben, und die Kopplungskonstanten zwischen den Amid- und den Benzylprotonen ändern sich wesentlich (Abb. 1b). Die Änderungen wurden mit einem Programm zur iterativen Kleinste-Quadrate-Kurvenanpassung analysiert, wobei die Meßpunkte entsprechend der Fehleranalyse von *Deranleau*^[7] gewichtet wurden. Sie erwiesen sich als mit der Bildung eines 1:1-Komplexes zwi-

Künstliche Rezeptoren für Kohlenhydratderivate **

Von Richard P. Bonar-Law, Anthony P. Davis* und Brian A. Murray

Das Interesse an der Erkennung und Bindung von neutralen polaren Molekülen in organischen Lösungsmitteln ist weit verbreitet. Dies gilt vor allem für Derivate von Aminosäuren^[1] und Nucleotidbasen^[2], während über die Bindung der dritten Hauptklasse natürlicher Bausteine, der Kohlenhydrate, nur wenig veröffentlicht wurde^[3]. Dies liegt möglicherweise an der dreidimensionalen Komplexität von Kohlenhydratstrukturen. Um alle potentiellen Bindungsstellen z. B. des Pyranosegerüsts voll nutzen zu können, sind Rezeptoren nötig, die es auf allen Seiten mit Wasserstoffbrücken-

[*] Dr. A. P. Davis, R. P. Bonar-Law, Dr. B. A. Murray
Department of Chemistry, Trinity College
IRL-Dublin 2 (Irland)

[**] Diese Arbeit wurde von EOLAS (irische Wissenschafts- und Technologiebehörde), der Loctite Corp. (Bereitstellung unserer Molekülgraphikeinrichtung) und der Diamalt AG (Spenden von Cholsäure und Methylcholat) gefördert. B.A.M. arbeitet bei BioResearch Ireland. Wir danken Siobhan Stokes und Philippe Almargot für die NMR- und IR-Spektren.