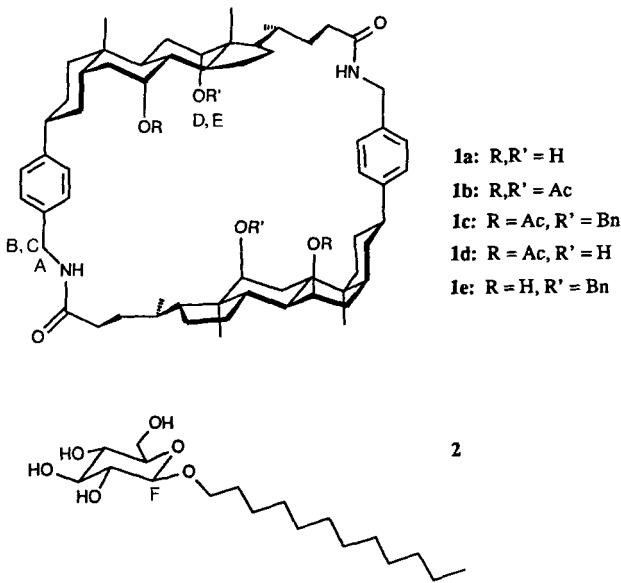


- [4] A. Shilov, N. Denisov, O. Efimov, N. Shuvalov, N. Shuvalova, A. Shilova, *Nature (London)* 231 (1971) 460.
- [5] B. Folkesson, R. Larsson, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 33 (1979) 347.
- [6] J. J. H. Ederna, A. Meetsma, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6878.
- [7] H. Huber, T. A. Ford, 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.

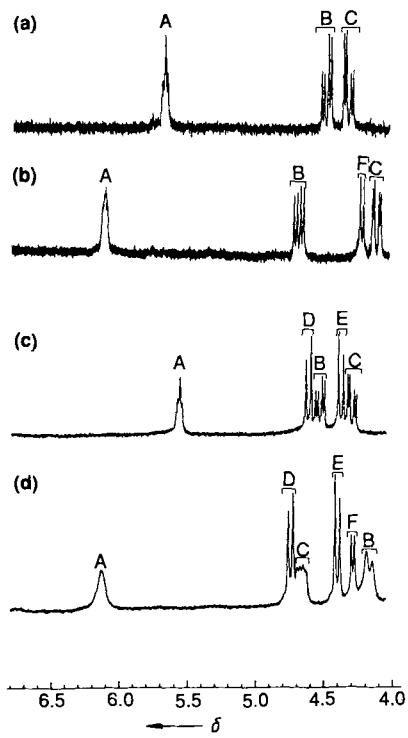


Abb. 1. Partielle ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 von a) **1a** (1.1 mM), b) **1a** (1.1 mM) + **2** (0.88 mM), c) **1e** (5.6 mM), d) **1e** (5.2 mM) + **2** (7.8 mM). Zuordnungen: A = NH; B,C = CH_2N ; D,E = CH_2 der OBn-Gruppe (nur **1e**); F = anomeres CH (siehe auch die Formeln von **1** und **2**).

schen **1a** und **2** mit $K_a = 1740(\pm 200) \text{ M}^{-1}$ vereinbar. Die berechnete „Bindungs“kurve (Zusammenhang zwischen $\Delta\delta$ und der Konzentration von **2**) und experimentelle chemische Verschiebungen der Amidprotonen zeigt Abbildung 2, und die Grenzwerte für die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

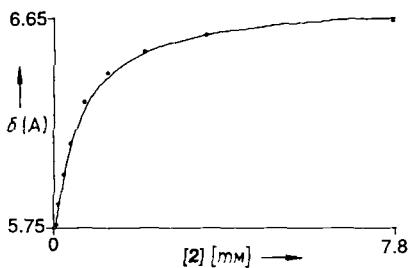


Abb. 2. Tieffeldverschiebung des NH-NMR-Signals von **1a** bei portionsweiser Zugabe von **2**; experimentelle Punkte und berechnete Bindungskurve.

Die Analyse der Kohlenhydratresonanzsignale war aufgrund der Überlappung der Signale von Wirt und Gast weniger informativ. Das Signal des anomeren Protons F von **2** jedoch hebt sich deutlich als ein scharfes Dublett ab, und die Komplexbildung führt zu einer Hochfeldverschiebung dieses Signals von $\Delta\delta > 0.1$. Um eine eventuelle Selbstassoziation von Wirt oder Guest auszuschließen, nahmen wir von jedem ^1H -NMR-Spektrum bei mehreren Konzentrationen auf. Wie erwartet, wiesen die Spektren innerhalb des für die Bindungsexperimente wichtigen Konzentrationsbereichs keine Änderungen auf.

Ähnliche Experimente mit **1b–e** und **2** in CDCl_3 ergaben für **1b–d** bei Zugabe von **2** keine signifikanten Änderungen in den ^1H -NMR-Spektren, während beim Dibenzyllderivat **1e** alles auf eine Bindung in fast der gleichen Weise wie bei **1a** hindeutet (Abb. 1c, 1d und Tabelle 1). Neue Merkmale

waren die Verschiebungen der $\text{PhCH}_2\text{-O}$ -Signale und des Doublets, das der Methylgruppe (21-Me) in der Steroidseitenkette entspricht (Tabelle 1). Wieder ergab die Analyse der Daten, daß ein 1:1-Komplex gebildet worden war, und zwar mit einer Bindungskonstante von $700(\pm 100) \text{ M}^{-1}$.

Wir glauben aus folgenden Gründen, daß das Glucosid in beiden genannten Komplexen innerhalb des Makrocyclus lokalisiert ist: 1) Die Veränderungen der $\text{H}_{\text{B},\text{C}}$ -Signale bei der Komplexbildung legen eindeutig größere Konformationsänderungen der Makrocyclen nahe, möglicherweise das „Einfrieren“ in einer oder mehreren möglichen Konformationen (siehe unten). Dies deckt sich am einfachsten mit dem Einschluß des Kohlenhydratmoleküls in den Makrocyclus. 2) Im Falle von **1e** stützen auch die Veränderungen der $\text{PhCH}_2\text{-O}$ -Signale und des 21-Me-Signals diesen Schluß. Sie lassen auf Konformationsänderungen in weit voneinander entfernten Bereichen des Makrocyclus schließen, und es ist schwer zu sehen, wie solche Änderungen anders als durch einen Einschlußprozeß hervorgerufen werden könnten. 3) Die Bindungskonstanten sind genügend groß, um nahezulegen, daß mehrere Wasserstoffbrücken beteiligt sind. Zum Vergleich: in einer jüngeren Studie von Rebek et al. über die Bindung von Adeninderivaten wurde für Komplexe, in denen zwei Wasserstoffbrücken und eine π -Stapel-Wechselwirkung postuliert wurden, Assoziationskonstanten von 100 bis 400 M^{-1} gemessen^[2a].

Die Assoziation zwischen **1e** und **2** wurde auch IR-spektroskopisch untersucht. Das IR-Spektrum von **1e** zeigt in CHCl_3 (7.26 mM) eine einzelne Bande im NH-Streckschwingungsbereich bei 3446 cm^{-1} sowie Banden bei 1662 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) und 1513 cm^{-1} (Amid II). Bei der portionsweisen Zugabe von **2** wurde die Carbonylstreckschwingungsbande nur marginal beeinflußt (sie wurde etwas breiter und zu einer etwas niedrigeren Frequenz (bis $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$) verschoben). Im Gegensatz dazu nahmen die Intensitäten der NH-Streckschwingungs- und der Amid-II-Banden stetig und synchron ab. Diese Ergebnisse sind signifikant, da sie zusammen mit den Veränderungen der NH-NMR-Signale stark nahelegen, daß die Amidgruppen als Wasserstoffbrückenbindungsdonoren bei der Komplexbildung fungieren^[2a].

Wir haben uns bemüht, unsere Ergebnisse mit Hilfe von Computer-gestützten Molecular-Modelling-Studien zu interpretieren^[9]. Berechnungen von **1a** legen ein beachtlich flexibles Cholaphangerüst nahe; so wurden 36 verschiedene Konformationen innerhalb eines Abstands von $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ von der Basislinie (der für **1** gezeichneten Konformation) gefunden, deren strukturelle Vielfalt andeutet, daß es noch viel mehr gibt. Bei allen Unterschieden im Aussehen (z. B. NH···HN-Abstände von 11.1 bis 14.9 Å) sind ihnen offene Strukturen mit umfangreichen Hohlräumen gemeinsam.

Berechnungen mit Methyl- β -D-glucopyranosid (als Modell für **2**) als Guest zeigen, daß es viele Möglichkeiten für die Bildung mehrerer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wirt und Guest gibt. Ein Beispiel, das mit den IR-Daten vereinbar ist, zeigt Abbildung 3. Es ist von einem Konformer des Makrocyclus abgeleitet, das $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ über der Basislinie liegt. Die Komplexbildung erfordert eine weitere geringfügige Verformung des Makrocyclengerüsts (Energieaufwand ca. $3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$), wird aber durch die Bildung von sechs Wasserstoffbrücken begünstigt. Obwohl diese spezielle Modellstruktur möglicherweise beim Einschluß von **2** keine Rolle spielt, demonstriert sie doch das Vermögen des Glucosids, in den Hohlraum von **1a** einzutreten und mehrere Wasserstoffbrückenbindungen mit seinem Wirt einzugehen, ohne übermäßige Verformung zu bewirken.

Ähnliche Studien an **1e** stützen die Vorstellung, daß Komplexbildung tatsächlich die konformationellen Freiheiten

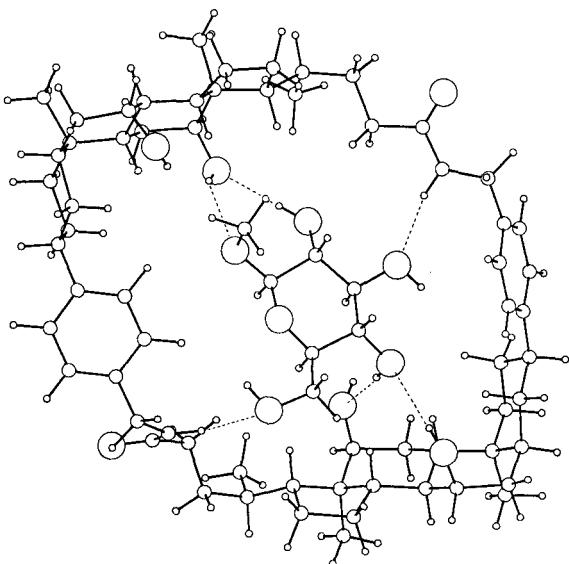


Abb. 3. Eine mögliche Konformation für den Komplex aus **1a** und Methyl- β -D-glucopyranosid, minimiert innerhalb des CHARMM-Kraftfeldes. Punktierter Linien repräsentieren intermolekulare Wasserstoffbrücken, deren Länge von 2.06 bis 2.32 Å reicht.

der O-Benzylgruppen reduzieren würde, was Ursache für die Verschiebung der PhCH₂-O-NMR-Signale wäre. Die Verschiebung des 21-Me-NMR-Signals resultiert wahrscheinlich aus demselben Prozeß, wobei der Effekt über die diamagnetische Anisotropie der Benzylgruppen übertragen würde.

Eingegangen am 9. Juli 1990 [Z 4059]

CAS-Registry-Nummern:

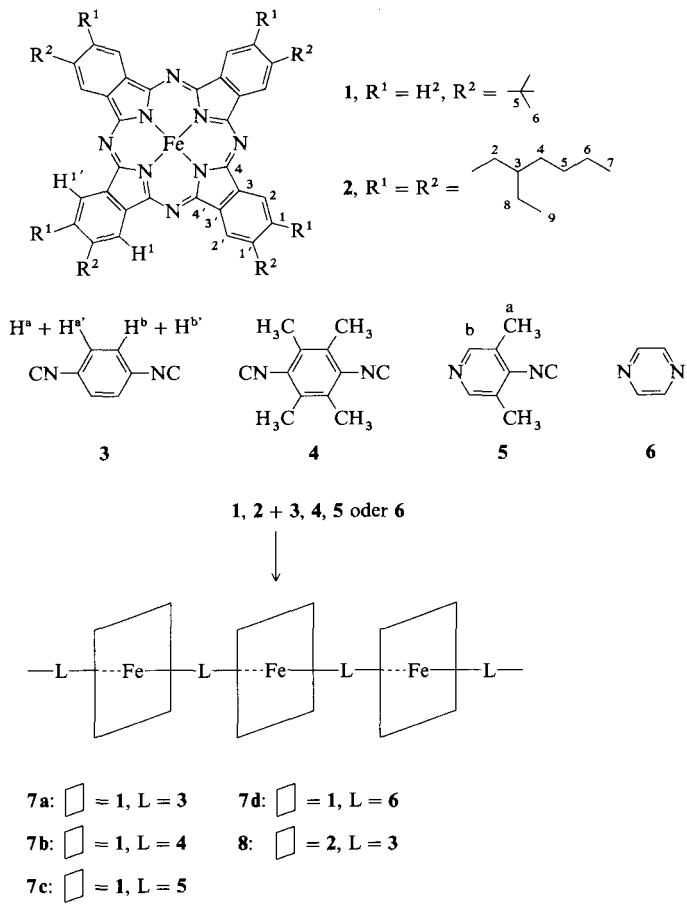
1a · 2, 130197-63-6; **1e** · 2, 130197-64-7.

- [1] Neuere Beispiele: W. H. Pirkle, T. C. Pochopsky, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5975; P. E. Sanderson, J. D. Kilburn, W. C. Still, *ibid.* **111** (1989) 8314.
- [2] a) K. Williams, B. Askew, P. Ballester, C. Buhr, K. S. Jeong, S. Jones, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1090; b) J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **102** (1990) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 245, zit. Lit.
- [3] Für eine bemerkenswerte Ausnahme siehe Y. Aoyama, Y. Tanaka, S. Sugahara, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5397.
- [4] Das in [3] beschriebene System erfüllt diese Bedingung nicht, und die Bindung beruht wahrscheinlich auf Fläche-Fläche-Wechselwirkungen.
- [5] R. P. Bonar-Law, A. P. Davis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1050.
- [6] Ein vorläufiger Hinweis auf eine (nicht quantifizierte) Bindung zwischen einem ähnlichen Glucosid und einem flexiblen, nichtmakrocyclischen Wirt, der zwei Cholsäure-Einheiten enthält, ist von C. J. Burrows et al. veröffentlicht worden: J. F. Kinneary, T. M. Roy, J. S. Albert, H. Yoon, T. R. Wagler, L. Shen, C. J. Burrows, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **7** (1989) 155.
- [7] D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4044.
- [8] D. Hadzi, S. Detoni in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Acid Derivatives, Part 1*, Wiley, New York 1979, S. 214.
- [9] Anwendung des QUANTA/CHARMM-Software-Pakets, installiert auf einer IRIS-4D20G-Workstation.

pelstrukturen verknüpfen. Zahlreiche solcher Systeme wurden von uns dargestellt und vor allem im Hinblick auf ihre Leitfähigkeit untersucht^[11]. Als Makrocyclen wurden insbesondere das Phthalocyanin (Pc)^[11], das Tetrabenzoporphyrin (TBP)^[12] und das 2,3-Naphthalocyanin (2,3-Nc)^[11] verwendet, als Metallatome Fe, Ru oder Co. Neben neutralen Molekülen wie Pyrazin (pyz), Tetrazin (tz) und Benzoldiisocyanid (dib) eignen sich als verbrückende Liganden L auch Anionen wie Cyanid oder Thiocyanat. Einige Verbindungen dieser Klasse weisen auch ohne zusätzliche Dotierung eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit auf^[13]. Die meisten der von uns dargestellten Systeme sind in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Wir haben jedoch schon am Beispiel von $[t\text{Bu}_4\text{PcMO}]_n$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)^[14] zeigen können, daß bei Verwendung von peripher substituierten Makrocyclen die entsprechenden Oligomere löslich sind. Dies konnte auch an anderen Beispielen bestätigt werden^[5]. Erstmals ist es uns nun gelungen, lösliche Oligomere mit einem zentralen Übergangsmetallatom darzustellen^[6].

Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften von löslichen, verbrückten Phthalocyaninatoeisen-Komplexen. Als Metallomakrocyclen verwendeten wir ($t\text{Bu}_4\text{Pc}$)Fe **1** (Gemisch der Konstitutionsisomere) und ($R_8\text{Pc}$)Fe **2** ($R = 2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}$). **1** und **2** sind in fast allen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die zum Vergleich dargestellten Metallomakrocyclen ($R_8\text{Pc}$)Fe ($R = \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_8\text{H}_{17}$) sind schlechter löslich, d. h. um hohe Löslichkeiten zu erreichen, sollte der Metallomakrocyclus entweder tetrasubstituiert sein oder über verzweigte Alkylketten verfügen.

1 und **2** lassen sich durch Umsetzung mit dib **3**, Me₄dib **4**, Me₂pyNC **5** und pyz **6** in Aceton unter Rückfluß in die verbrückten Komplexe **7a–d** und **8** überführen (Schema 1).



Schema 1. Positionsbezeichnungen willkürlich.

Lösliche, oligomere verbrückte Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe

Von Michael Hanack*, Andreas Hirsch und Helmut Lehmann

Makrocyclische Übergangsmetallkomplexe lassen sich mit zweizähnigen Brückenliganden zu axial verbrückten Sta-

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dr. A. Hirsch, Dr. H. Lehmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen