

schen Maschine. Die getrennte Form entspricht der Ausstellung der Maschine und durch die Isomerisierung von *trans*-1 zu *cis*-1 wird das System in den komplexierten Zustand geschaltet. Momentan versuchen wir, die zwei Komplexkomponenten durch katalytische und reaktive Zentren zu modifizieren, um katalytische Umwandlungen mit schaltbaren supramolekularen Funktionseinheiten durchführen zu können.

Eingegangen am 22. April 1992 [Z 5315]

CAS-Registry-Nummern:

cis-1, 142867-97-8; *cis*-1·2, 142867-99-0; *trans*-1, 142867-96-7; *trans*-1·2, 142867-98-9; 2, 47604-22-8; 2·N,N'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium, 137122-81-7.

- [1] D. Hug, *Photochem. Photobiol. Rev.* **1978**, 3, 1.
- [2] K. Martinek, II. V. Berezin, *Photochem. Photobiol.* **1979**, 29, 637.
- [3] M. Irie, *Adv. Polym. Sci.* **1990**, 27, 94.
- [4] I. Willner, S. Rubin, T. Zor, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4014.
- [5] M. Irie, D. Kungwachakum, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1984**, 5, 829.
- [6] a) M. Irie, K. Hayashi, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1979**, 13, 511; b) M. Irie, K. Hirano, S. Hashimoto, K. Hayashi, *Macromolecules* **1981**, 14, 262; c) M. Irie, M. Honda, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1985**, 6, 533.
- [7] I. Willner, S. Rubin, A. Riklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3321.
- [8] I. Willner, S. Rubin, unveröffentlicht.
- [9] a) S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 111; b) S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 3279; c) S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, K. Kikukawa, T. Goto, T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1960; d) S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *ibid.* **1982**, 104, 1967.
- [10] a) J. D. Winkler, K. Deshayes, B. Shao, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 769; b) K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* **1991**, 965.
- [11] I. Willner, Y. Eichen, M. Rabinovitz, R. Hoffman, S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 637.
- [12] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2703.

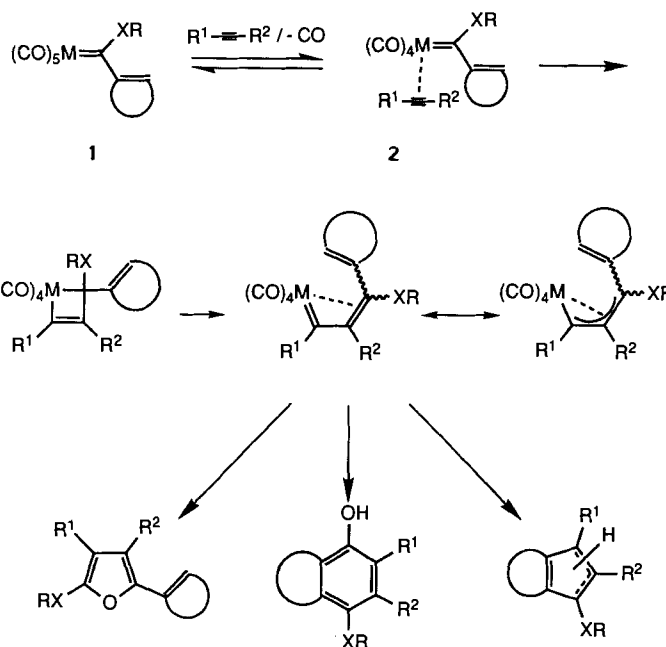
Alkin(carben)-Komplexe: Stabilisierung einer Zwischenstufe der Carbenanellierung**

Von Karl Heinz Dötz*, Thomas Schäfer, Friedrich Kroll und Klaus Harms

Stabile Carbenkomplexe des Fischer-Typs erweisen sich zunehmend als attraktive Reagentien für die organische Synthese^[1]. Sie gehen über etablierte Reaktionsmuster wie die Cyclopropanierung^[2] und die Diels-Alder-Reaktion^[3] hinaus auch „nicht-klassische“ Cycloadditionen ein, deren Teilschritte am Metall-Templatzentrum ablaufen^[4]. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Chrom-induzierte Verknüpfung eines ungesättigten Carbenliganden mit einem Alkin und – teilweise – Kohlenmonoxid, die selektiv zu Carbenanellierungs- oder anderen Cycloadditionsprodukten führt^[5].

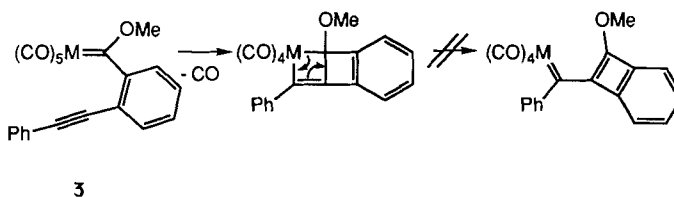
Nach einem auf der Grundlage früherer kinetischer Untersuchungen^[6] gemachten plausiblen Vorschlag für den Mechanismus der Reaktion beginnt diese mit einer vorgelagerten reversiblen Decarbonylierung des Pentacarbonyl(carben)-Komplexes 1, an die sich die Koordination des Alkins anschließt^[7]. Der Alkin(carben)-Komplex 2 geht danach eine Ligandenverknüpfung ein, als deren Ergebnis ein σ,π -Allyl-Komplex (Alkininsertion in die Metall-Carben-Bindung)^[8] und ein Metallacyclobuten (Alkinaddition an die Metall-Carben-Bindung)^[9] diskutiert werden. Durch diesen

Schritt wird die Regioselektivität festgelegt, mit der das Alkin in das Endprodukt eingebaut wird (Schema 1).



Schema 1. M = Cr, Mo, W; X = O, NR, S.

Die Alkin(carben)-Komplex-Zwischenstufe 2, in der das Alkin als Zwei-Elektronen-Ligand vorliegt, hatte sich bisher einer Isolierung oder direkten spektroskopischen Charakterisierung entzogen^[10]; Berechnungen ließen eine nur geringe Metall-Alkin-Wechselwirkung erwarten^[8,9]. Wir versuchten nun, die Alkin-Carben-Verknüpfung dadurch zu unterdrücken, daß wir im *ortho*-Alkinylarylcarben-Komplex 3 diese beiden Funktionen durch eine starre C₂-Arenbrücke verbanden. Eine Insertion des Alkins in die Metall-Carben-Bindung müßte mit der Bildung einer energiereichen Benzocyclobutadien-Zwischenstufe erkaufte werden (Schema 2).

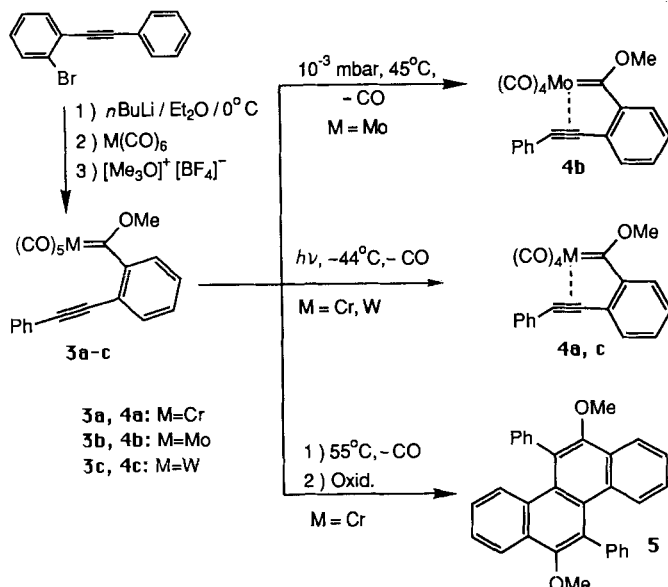


Schema 2.

Die photochemisch induzierte Tieftemperatur-Decarbonylierung der nach der klassischen Fischer-Route^[11] zugänglichen Pentacarbonyl(*ortho*-alkinylarylcarben)-Komplexe des Chroms und Wolframs 3a, c liefert die Alkin(carben)-Komplexe 4a, c. Dagegen läßt sich der Molybdänkomplex 3b bereits in einer Dunkelreaktion unter reduziertem Druck bei 45 °C zu 4b decarbonylieren (Schema 3). Die Röntgenstrukturanalyse des Wolframkomplexes 4c^[12] (Abb. 1) ergab ungewöhnlich lange Metall-C_{Alkin}-Abstände (ca. 2.40 und 2.36 Å)^[10], während die C_{Alkin}-C_{Alkin}-Bindung (ca. 1.22 Å) durch die Koordination nur geringfügig aufgeweitet wird. Diese Befunde belegen, gemeinsam mit den nahezu gleichen ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen für die Alkin-kohlenstoffatome in 3c und 4c^[13], eine nur sehr lockere Koordination des Alkinliganden. Die bekannte Sonderstellung der

[*] Prof. Dr. K. H. Dötz, Dr. T. Schäfer, F. Kroll, K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Reaktionen von Komplexliganden, 53. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260), dem Graduiertenkolleg „Metallorganische Chemie“ und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 52. Mitteilung: K. H. Dötz, A. Rau, K. Harms, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.



Schema 3.

Chrom-Carbenkomplexe bei der Carbenanellierung wird auch am Beispiel der Verbindung **3a** deutlich. Deren *thermische* Decarbonylierung führt – ohne daß hier die durchlaufene Alkin(carben)-Zwischenstufe **4a** isoliert werden kann – direkt unter formaler Dimerisierung des Carbenliganden zum Chrysenderivat **5**, das nach spektroskopischer Reaktionskontrolle zunächst noch $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -koordiniert ist und nach oxidativer Demetallierung an Luft in Form farbloser Kristalle erhalten wird^[1,2b].

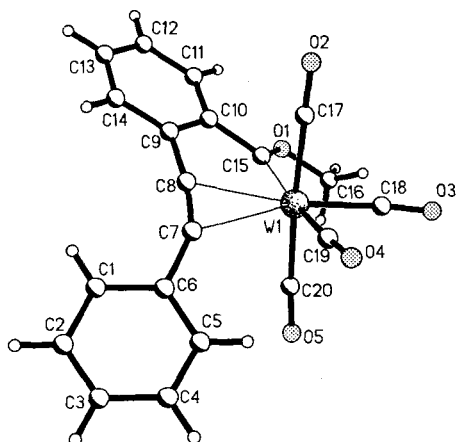
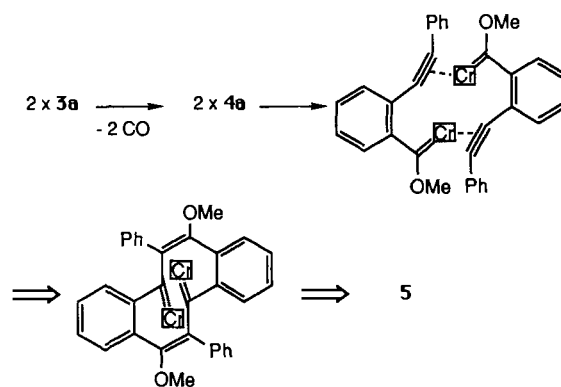


Abb. 1. Struktur von **4c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-C7 2.402(4), W1-C8 2.368(4), W1-C15 2.181(5), W1-C17 2.024(7), W1-C18 1.974(5), W1-C19 2.040(7), W1-C20 1.995(7), C7-C8 1.224(7), C15-O1 1.314(6), C7-W1-C8 29.7(2), C15-W1-C19 169.2(3), C17-W1-C20 176.1(2), C7-C8-C9 169.4(4), C6-C7-C8 151.9(4), C9-C10-C15 115.0(4), W1-C15-C10 118.2(0.4), W1-C15-O1 134.0(0.1), O1-C15-C10 107.6(0.4); Torsionswinkel [°]: C15-W1-C8-C7 151.7(0.4), C9-C10-C15-O1 164.5(0.4), C8-C9-C10-C15 -2.6(0.7), C18-W1-C15-C10 -152.4(0.4).

Eine plausible Erklärung für die Bildung von **5** geht von einer lockeren Koordination des Alkins aus, die auch für den Chromkomplex **4a** NMR-spektroskopisch belegt ist^[13]. Eine Dekoordination des Alkins könnte zur Bildung eines zweifach Alkin-verbrückten Zweikernkomplexes führen, der jeweils eine Alkininsertion in die benachbarte Metall-Carben-Bindung eingeht. Dadurch entsteht ein zentraler Zehnring mit gegenüberliegenden Carbenfunktionen, deren Ver-

knüpfung („Carbendimerisierung“) das Chrysenderivat ergibt (Schema 4).



Schema 4. $\boxed{\text{Cr}} = \text{Cr}(\text{CO})_4$.

Experimentelles

4c: Eine Lösung von 0.94 g (1.73 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(2-phenylethynyl)phenylcarben]wolfram **3c**, dargestellt nach der Fischer-Route^[11] aus Hexacarbonylwolfram, 2-Bromdiphenylacetylen, *n*-Butyllithium und Trimethylthoxoniumtetrafluorborat in einer Ausbeute von 73%, in 80 mL Diethylether wird bei -44°C 150 min mit einem Hg-Hochdruckbrenner (TQ 150, Fa. Heraeus) bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographie an Kieselgel (PE/ Et_2O 3/1, -40°C) erhält man dunkelbraune metallisch glänzende Kristalle von **4c** (0.45 g, 51%). – IR (PE): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2039, 1959, 1933, 1905 [\text{W}(\text{CO})_4]$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 7.30\text{--}8.00$ (m, 9 H, H_{Aryl}), 4.87 (s, 3 H, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3COCD_3): $\delta = 308.9$ (t, $J_{\text{W,C}} = 90 \text{ Hz}$, W=C), 212.9 (CO_{trans}), 210.3 (CO_{trans}), 198.3 (t, $J_{\text{W,C}} = 120 \text{ Hz}$, 2 $\text{CO}_{\text{all-cis}}$), 164.0 (C-1), 139.2 (C-2), 134.1 (C_{tert}), 132.9 (C_{tert}), 131.2 (C_{tert}), 130.1 (C_{tert}), 129.9 (C_{tert}), 129.6 (C_{tert}), 128.8 (C_{quart}), 121.5 (C_{tert}), 92.5, 88.7 (C≡C), 71.5 (OCH_3).

6,12-Dimethoxy-5,11-diphenylchrysen 5: Eine Lösung von 1.30 g (3.15 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(2-phenylethynyl)phenylcarben]chrom **3a** in 20 mL *tert*-Butylmethylether wird 2 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Zugabe von 50 mL Aceton rührt man weitere 12 h unter Zutritt von Luft. Filtration und Chromatographie an Kieselgel (PE/ Et_2O 3/1) liefern farblose Kristalle von **5** (0.58 g, 55%). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.20$ (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, H_{Aryl}), 7.20–7.60 (m, 7H, H_{Aryl}), 7.00 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, H_{Aryl}), 3.38 (s, 3H, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.8$ (C-6, C-12), 140.1 (C_{quart}), 131.6 (C_{quart}), 131.4 (C_{tert}), 129.3 (C_{tert}), 128.6 (C_{tert}), 128.2 (C_{quart}), 128.0 (C_{quart}), 127.8 (C_{quart}), 127.0 (C_{tert}), 126.0 (C_{tert}), 124.6 (C_{tert}), 122.5 (C_{tert}), 60.3 (OCH_3); EI-MS (70 eV): m/z 440 (M^+ , 100%).

Eingegangen am 2. April 1992 [Z 5275]

CAS-Registry-Nummern:

3a, 142581-49-5; **3b**, 142581-50-8; **3c**, 142581-51-9; **4a**, 142581-52-0; **4b**, 142581-53-1; **4c**, 142581-54-2; **5**, 142581-48-4; 2-Bromdiphenylacetylen, 21375-88-2.

- Übersichten: a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587; b) W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, New York, **1991**, S. 1065; c) L. S. Hegedus, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 691; d) R. Aumann in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer Academic Press, Dordrecht, **1989**, S. 211.
- a) K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1356; b) H. U. Reißig *Organometallics in Organic Synthesis 2* (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer, Berlin, **1989**, S. 311; c) D. F. Harvey, K. P. Lund, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8916.
- a) W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3642; b) K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron* **1990**, 46, 1235.
- K. H. Dötz in *Organometallics in Organic Synthesis: Aspects of a Modern Interdisciplinary Field* (Hrsg.: H. tom Dieck, A. de Meijere), Springer, Berlin, **1988**, S. 85.
- Übersicht: K. H. Dötz, *New J. Chem.* **1990**, 14, 433.
- a) H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1355; b) C. P. Casey, M. C. Cesa, *Organometallics* **1982**, 1, 87.
- a) K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1449; b) C. P. Casey in *Reactive Intermediates, Vol. II* (Hrsg.: M. Jones, Jr., R. Moss), Wiley, New York, **1981**, S. 135.

- [8] EH-MO-Rechnungen: a) P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 908; b) P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, 15, 769.
- [9] Nach vorläufigen ab-initio-Rechnungen kommt einer gefalteten Chromacyclobuten-Stufe ein flaches Energieminimum zu: J. Möllmann, G. Frenking, K. H. Dötz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Von Wolfram in höheren Oxidationsstufen sind Alkin(alkyden)-Komplexe bekannt, in denen das Alkin als Vier-Elektronen-Donor fungiert: H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, C12; A. Mayr, K. S. Lee, M. A. Kjelsberg, D. van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6079; A. Mayr, K. S. Lee, B. Kahr, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1730.
- [11] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651.
- [12] a) Kristallographische Daten für **4c** ($C_{20}H_{12}CO_5$, $M = 516.16$): Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.097(1)$, $b = 9.616(1)$, $c = 10.958(1)$ Å, $\alpha = 95.31(1)^\circ$, $\beta = 93.44(1)^\circ$, $\gamma = 108.19(1)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.899 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 65.6 \text{ cm}^{-1}$. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator, Raumtemperatur); 6248 gemessene Reflexe, davon 3124 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0228$), 2610 mit $F > 3.0\sigma(F_o)$ wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden (Siemens SHELXTL Plus/VMS), Verfeinerung (Siemens SHELXTL Plus/VMS) zu $R = 0.0285$, $R_w = 0.020$ ($w = 1/\sigma^2$), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Lagen, 236 Parameter. Empirische Absorptionskorrektur. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-Vax II durchgeführt. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320423 (**4c**) und CSD-320422 (**5**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten: **3a** (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 354.0$ (C_{Carben}), 94.7, 86.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **4a** (CD_3COCD_3 , 125 MHz, 223 K): $\delta = 336.8$ (C_{Carben}), 80.8, 80.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **3b** (CD_3COCD_3 , 100 MHz, 253 K): $\delta = 346.7$ (C_{Carben}), 94.4, 87.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **4b** (CD_3COCD_3 , 100 MHz, 253 K): $\delta = 326.9$ (C_{Carben}), 87.5, 86.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **3c** (CD_3COCD_3 , 75 MHz): $\delta = 327.6$ (C_{Carben}), 94.8, 87.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **4c** (CD_3COCD_3 , 75 MHz): $\delta = 308.9$ (C_{Carben}), 92.5, 88.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$).

Ein organischer Festkörper mit α -Helix-artigen Säulen aus verdrehten monomeren Terpyridin-Derivaten**

Von Chia-Yu Huang, Vince Lynch und Eric V. Anslyn*

Sich selbst organisierende Aggregate aus molekularen Bausteinen^[1] sind unter anderem von Interesse, um Festkörperstrukturen zuverlässig vorauszusagen. Die Selbstorganisation organischer Moleküle zu voraussehbaren Festkörperstrukturen kann zur Herstellung organischer Materialien mit nützlichen optischen oder elektronischen Eigenschaften dienen^[2]. Um diese Selbstorganisation zu erreichen, werden normalerweise zwei Verbindungen verwendet, deren Moleküle komplementäre Erkennungseinheiten aufweisen, wodurch die Kristallisation in Richtung auf das gewünschte Muster gelenkt wird^[3]. Zu diesem Zweck eignen sich Donoren und Acceptoren von Wasserstoffbrückenbindungen, da die Ausrichtung der Wasserstoffbrücken vorausgesagt werden kann^[4] und derartige Donoren und Acceptoren in Monomereinheiten eingebaut werden können, so daß auch die gezielte Strukturierung von Polymeren möglich ist. Ein Weg zur Synthese kristalliner Materialien mit systematisch variierbaren physikalischen Eigenschaften besteht darin, ein Gerüst mit Wiederholungseinheiten aufzubauen, an das Elektronendonoren oder -acceptoren^[5] oder auch Bausteine

mit guten nichtlinearen optischen Eigenschaften^[6] angebunden werden können. Das α -Helix-Gerüst eines Proteins zu imitieren, ist besonders attraktiv, weil alle Aminosäureseitenketten nach außen zeigen und voraussehbare Positionen einnehmen, die sich wiederholen^[7]. Überdies sind die Wasserstoffbrücken, die die Sekundärstruktur aufbauen, colinear oder zeigen in Richtung auf die Achse der Helix und werden daher von den Seitenketten nicht gestört^[8]. Die α -Helix-Struktur ist ein Säulengerüst mit funktionellen Gruppen (Seitenketten), die aus der Säule herausragen. Abbildung 1 stellt eine solche Säule schematisch dar. Wir beschreiben hier ein kristallines Material, dessen Struktur nach diesem Konzept aufgebaut ist.

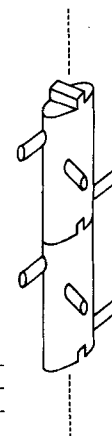
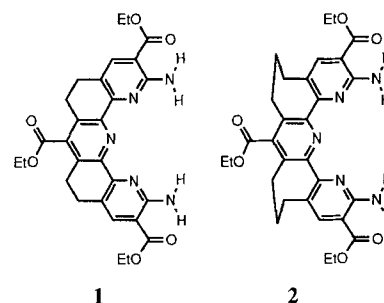


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Säulengerüsts mit Positionen zur Anknüpfung von molekularen Einheiten (Stifte). Dieses Gerüst wird durch Wechselwirkung von Erkennungseinheiten (Nuten und Zapfen) entlang der Säulenachse aufgebaut.

Wir berichteten kürzlich über die Komplexierung nicht-planarer Gastmoleküle (Kohlenhydrate und Analoga) durch die ebenfalls nicht-planaren Polyaza-Spaltenmoleküle **1** und **2**^[9]. Da **1** und **2** verdreht sind, vermuteten wir, daß sie im Festkörper Strukturen bilden, die der Darstellung in Abbildung 1 entsprechen. Die Ethylestergruppen würden vom Gerüst nach außen zeigen und Zwei-Zentren-Wasserstoffbrücken die Selbstorganisation induzieren. **2** bildet tatsächlich eine solche Struktur, nicht aber **1**.



In Lösung existieren **1** und **2** als Mischungen von *meso*- sowie (+)- und (-)-Isomeren. Nach Kraftfeldrechnungen^[10] haben die (+)/(-)-Isomere von **2** eine um 2 bis 3 kcal mol⁻¹ niedrigere Energie als das *meso*-Isomer^[11]; für **1** beträgt der Energieunterschied nur ca 1 kcal mol⁻¹. Nach den Kraftfeldrechnungen beträgt der Winkel zwischen den peripheren Pyridinen bei den (+)/(-)-Isomeren von **2** etwa 80°, nach der Kristallstrukturanalyse etwa 79.8°^[11]. Für **1** wird der entsprechende Winkel zu 24° berechnet, nach der Kristallstrukturanalyse ist er aber nur 11°; diese Diskrepanz ist wohl eine Folge des Kristallwassers in **1**, das die Torsion der Wirtverbindung verringert, um mehr lineare Wasser-

* Prof. Dr. E. V. Anslyn, C.-Y. Huang, V. Lynch
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

** Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der National Science Foundation (High Risk Research Program) und von der Welch Foundation gefördert.