

Lösung von **5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten. Korrekte C,H,N,P,Co-Elementaranalyse; Zersetzung bei 227 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.51$  (s, 32 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.70 (s, 4 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.37 (s, 12 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.95 (br. s, 12 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) [12];  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (67.94 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 131.0$  (s, *C-ortho*;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.2 (s, *C-para*;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.2 (s, *C-meta*;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 119.5 (br. s, *C-ortho*;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) [12];  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (109.38 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -150$  (s, Halbwertsbreite 125 ppm) [12]. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm $^{-1}$ ] [17] = 3070 w-m, 3051 m [v(CH)]; 1584 m, 1478 m-s, 1432 s [v(CC)]; 1303 m [δ(CH)]; 1192 vs, 1170 s [v(P = N)]; 1132 vs [P-sens., q P $^V$ ] [18], 1093 s [P-sens. q P $^{III}$ ] [18]; 1046 m-s [v(P = N)]; 1026 m [δ(CH)]; 997 m [C $_6$ H $_5$ -Ringschwing.]; 807 s [v(PN)]; 735 s [γ(CH)]; 714 m-s [P-sens. r, P $^V$ ] [18]; 693 vs [Φ(CC)] [18]; 676 m-s [v(PN)]; 568 m, 552 m-s [γ(P-N-P)]; 537 s [P-sens. y, P $^V$ ] [18]; 515 s, 490 m-s [P-sens. y, P $^{III}$ ] [18]; 427 m [P-sens. t, P-C $_6$ H $_5$ ] [18]; 368 m, br [δ(NP $_2$ )]. FD-MS: *m/z* 1225 ( $M^+$ ).

Aus dem oben erwähnten Rückstand, bestehend aus LiCl und pyrophorem Cobaltmetall, wird das LiCl mit THF extrahiert und qualitativ nachgewiesen. Das verbleibende Rohcobalt wiegt nach dem Trocknen 362 mg (6.14 mmol; entsprechend 63% der eingesetzten Menge Co) und der Gehalt an reinem Co wird nach Überführen in  $\text{CoSO}_4$  komplexometrisch zu 98.5% bestimmt. Nachweis von **6**: Die flüchtigen Bestandteile der vereinigten Filtrate von **5** werden abkondensiert. Anschließendes Eluieren des hellbraunen Rückstands mit 25 mL Toluol und Überschichten der Lösung mit 35 mL *n*-Pentan führt zu einem Kristallkonglomerat von farblosen, klaren, quaderförmigen Kristallen **6**, die in einer mengenmäßig geringen, mikrokristallinen dünnen Schicht von **5** eingebettet sind. Kristalle von **6** wurden mechanisch ausgelenzt, abgetrennt und analysiert [10].

eingegangen am 12. November 1992 [Z 5679]

- [1] D. L. Herring, C. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 428.
- [2] H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 477.
- [3] K. V. Katti, H. W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4032.
- [4] H. Schmidbaur, F. E. Wagner, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 496.
- [5] J. Ellermann, M. Lietz, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 64.
- [6] A. Schmidpeter, F. Steinmüller, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *579*, 158.
- [7] Benennung nach der a-Nomenklatur: 1.1.3.3.5.5.7.7.9.9.11.11-Dodeca-phenyl-2.4.8.10-tetraaza-6-cobalta-1.3.5.7.9.11-hexaphospho-6-spirotricyclo[5.3.1.0<sup>6,8</sup>]undecan.
- [8] J. Ellermann, W. Wend, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, C29–C32.
- [9] J. Ellermann, E. Köck, H. Zimmermann, M. Gomm, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1795.
- [10] Für die weißen Kristalle von **6** wurde eine korrekte C,H,N-Elementaranalyse erhalten. **6** ist aufgrund von MS-,  $^1\text{H}$ -{ $^{31}\text{P}$ }-NMR-,  $^{31}\text{P}$ { $^1\text{H}$ }-NMR- und IR-Spektren (KBr) (3 v(PN): 873 (w-m), 841 (s), 828 (s) cm $^{-1}$ ) identisch mit einer auf anderer Wege dargestellten [8] und röntgenographisch [9] charakterisierten Probe von  $\text{N}(\text{PPh}_2)_3$ . Das IR-Spektrum ermöglicht eine schnelle und deutliche Unterscheidung vom isomeren  $\text{Ph}_2\text{P-P(Ph)}_2 = \text{N-PPPh}_2$ ; v(P=N): 1160 (s) cm $^{-1}$ . Vgl.: H. Nöth, L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *349*, 225; H. Schmidbaur, S. Lauteschläger, F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 173.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **5**: Rotschwarze, prismatische Einkristalle mit den Abmessungen  $0.4 \times 0.4 \times 0.3$  mm aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan gewonnen und bei 293 K vermessene. Triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ;  $Z = 2$ ;  $a = 1289.4(5)$ ,  $b = 1317.1(6)$ ,  $c = 2306.0(8)$  pm,  $\alpha = 82.86$  (3),  $\beta = 82.10$  (3),  $\gamma = 63.44$  (3),  $V = 3.040(3)$  nm $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.34$  g cm $^{-3}$ ,  $\omega$ -Scan,  $3.0 < \omega < 30^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $3^\circ < 2\theta < 54^\circ$  ( $\text{Mo}_\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 71.073$  pm, Graphitmonochromator). Von 13428 unabhängigen Reflexen sind 7247 mit  $F < 4\sigma(F)$ . SHEXL-PLUS, direkte Methoden, anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden der Differenz-Fouriersynthese entnommen und bei der Verfeinerung festgehalten, Wasserstoffatome mit fixiertem isotropen Temperaturfaktor.  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.033$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320 581, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] Magnetisches Moment:  $\mu_{\text{eff}} = 2.39 (\pm 0.15) \mu_\text{B}$ . Der Paramagnetismus des Cobalt(II)-Ions, entsprechend einem ungepaarten Elektron, führt bei den NMR-Spektren zu paramagnetischen Verschiebungen und Linienverbreiterungen (siehe Experimentelles), die eine Interpretation erschweren.
- [13] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**, S. 698.
- [14] G. Dyer, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3983.
- [15] J. Ellermann, W. H. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *364*, 55.
- [16] Die Bandenzuordnung geht von einer idealisierten  $C_{4v}$ -Symmetrie aus und nimmt Bezug auf das in Lit. [14] angegebene Orbital- und Energieniveauschema.
- [17] Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.
- [18] Bezeichnung nach D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.

## Selbstorganisation, Struktur und spontane Racematspaltung eines aus Oligobipyridinliganden und Ni<sup>II</sup>-Ionen gebildeten dreikernigen Tripelhelixkomplexes\*\*

Von Roland Krämer, Jean-Marie Lehn\*, André De Cian und Jean Fischer

Doppelhelicale Metallkomplexe, sogenannte Helicate, bilden sich bei der spontanen Selbstorganisation von Oligo-2,2'-bipyridin(bpy)-Strängen und Metall-Ionen mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie wie Cu<sup>I</sup>- und Ag<sup>I</sup>-Ionen<sup>[1–3]</sup>. Nach dieser Methode wurden bereits Komplexe mit zwei bis fünf Metallzentren erhalten, d. h. Di- bis Pentahelicate<sup>[1–4]</sup>.

Die Helicatbildung ist ein Selbstorganisationsprozess<sup>[5]</sup> mit positiver Kooperativität<sup>[6]</sup>. Sie resultiert einerseits aus der tetraedrischen Koordinationsgeometrie, die durch die Cu(bpy)<sup>+</sup>-Zentren bedingt ist, andererseits aus der Struktur der Liganden. Auf diesen beiden Merkmalen beruhen jeweils die molekulare Erkennung bzw. die molekulare sterische Information, die zur bevorzugten Bildung doppelhelicaler Strukturen führt. Im Kontext vorprogrammierter supramolekularer Systeme<sup>[1]</sup> kann die Helicatbildung als das Ablesen der in den Oligo(bpy)-Strängen gespeicherten molekularen Information durch Metall-Ionen beschrieben werden, wobei letztere einem tetraedrischen Koordinationsalgorithmus folgen<sup>[5, 7]</sup>.

Doppelhelicale Komplexe mit anderen Liganden und zwei Metallzentren sind bereits mehrfach beschrieben<sup>[8–13]</sup>. Enthält der Ligand zwei<sup>[14–17]</sup> oder drei<sup>[17]</sup> Terpyridineinheiten, ist die Bildung doppelhelicaler Komplexe mit zwei oder drei oktaedrisch koordinierten Metallzentren möglich.

Die in den Oligo(bpy)-Strängen enthaltene sterische Information, die zu Doppelhelicaten führt, beruht zum einen auf der Anordnung der Stickstoffkoordinationsstellen, zum anderen auf der 6,6'-Disubstitution der bpy-Einheiten<sup>[1–7]</sup>. Letztere verhindert die Komplexierung von Metall-Ionen mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie, die zu tripelhelicalen Komplexen führen sollte. Dies könnte jedoch durch geringfügige Veränderung der sterischen Information erreicht werden, indem man von der 6,6'- zur 5,5'-Disubstitution übergeht. Wir berichten hier über den dreikernigen tripelhelicalen Komplex **1**, der durch spontane Selbstorganisation von drei 5,5'-disubstituierten Tris(bpy)-Strängen **2** und drei Ni<sup>II</sup>-Ionen entsteht.

Ein dreifach verbrückter zweikerniger Fe<sup>II</sup>-Komplex mit Bis(bpy)-Liganden und wahrscheinlich auch ein verwandter Fe<sup>II</sup>-Komplex<sup>[12]</sup> weisen tripelhelicale Merkmale auf<sup>[18]</sup>. Eine tripelhelicale Anordnung wurde aus NMR- und Circular dichroismus(CD)-Daten für zweikernige Fe<sup>III</sup>-Komplexe mit Tripodliganden abgeleitet<sup>[19]</sup>. Erst kürzlich wurde auch die Selbstorganisation und die tripelhelicale Struktur eines zweikernigen Co<sup>II</sup>-Komplexes beschrieben<sup>[13, 20]</sup>. Bei dem hier vorgestellten Komplex **1** handelt es sich jedoch um das erste Tripelhelicat mit drei Metallzentren.

Der Tris(bpy)-Ligand **5**<sup>[21]</sup> ist durch Umsetzung von monolithiertem 5,5'-Dimethylbipyridin **3** (hergestellt aus **2**<sup>[22]</sup> und BuLi in THF) mit 5,5'-Bisbrommethylbipyridin **4**<sup>[23]</sup> auf einfache Weise in 71 % Ausbeute zugänglich. Die Reaktion

[\*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. R. Krämer

Laboratoire de Chimie Supramoléculaire

Institut Le Bel, Université Louis Pasteur

4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg (Frankreich)

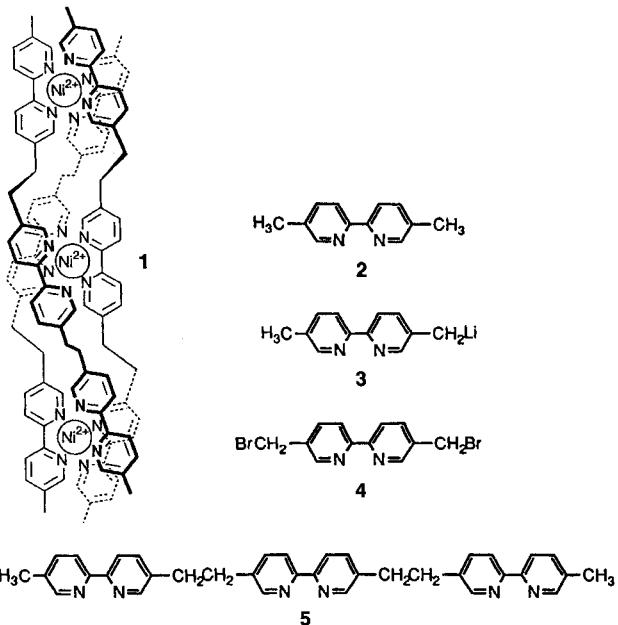
Telefax: Int. +88/41-1020

Dr. A. De Cian, Prof. Dr. J. Fischer

Laboratoire de Cristallochimie et de Chimie Structurale

Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem CNRS (URA 422 und URA 424) gefördert. R. K. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken Dr. Masayuki Takahashi und Matthias John für Circular dichroismus-Messungen.



von 5 mit  $\text{NiSO}_4$  führte zu einem rosafarbenem Komplex, der als Perchloratsalz  $[(5)_3\text{Ni}_3](\text{ClO}_4)_6$  isoliert wurde. Die Zusammensetzung wurde durch FAB<sup>+</sup>-Massenspektrometrie und Elementaranalyse ermittelt. Im UV/VIS-Spektrum absorbierte 1( $\text{ClO}_4$ )<sub>6</sub> bei ähnlichen Wellenlängen wie  $[\text{Ni}(5,5'\text{-dimethylbipyridin})_3]^{2+}$ , jedoch mit etwa dreimal so großen Extinktionskoeffizienten<sup>[24]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Helicats zeigte zwischen  $5 \leq \delta \leq 160$  – wie der oben erwähnte einkernige  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplex<sup>[25]</sup> – sehr breite Signale.

Abbildung 1 zeigt die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur von 1( $\text{ClO}_4$ )<sub>6</sub><sup>[26]</sup>. Man erkennt die  $[(5)_3\text{Ni}_3]^{6+}$ -Ionen, in denen drei Ligandenstränge 5 umeinander gewunden sind und von drei  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen zusammengehalten werden. Damit handelt es sich in der Tat, wie mit 1 schematisch dargestellt, um einen dreikernigen tripelhelicalen Komplex, ein Trihelical 3H. Die helicalen Merkmale von 1 sind durch mehrere Parameter bestimmt. Der Verdrillungswinkel, d. h. der Drehwinkel der Helix zwischen zwei benachbarten  $\text{Ni}^{2+}$ -Zentren beträgt  $75^\circ$ , der zwischen dem ersten und dem dritten  $\text{Ni}^{2+}$ -Zentrum ca.  $149^\circ$ . Das bedeutet, daß für eine vollständige Helixschleife 5,8 Metallzentren erforderlich wären. Aus dem  $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ -Abstand von 8.6 Å ergibt sich eine Ganghöhe der Helix von ca. 41 Å. Die Festkörperstruktur von 1 ist jedoch keine regelmäßige Tripelhelix mit  $D_3$ -Symmetrie, sondern hat eine  $C_2$ -Achse senkrecht zur  $\text{Ni}-\text{Ni}-\text{Ni}$ -Achse, die durch die Mitte der zentralen C-C-Bindung der mittleren bpy-Untereinheit einer der Ligandenstränge verläuft; die anderen beiden Stränge sind durch diese Achse ineinander überführbar. 1 soll diese Symmetrieeigenschaften verdeutlichen. Der Radius des umschriebenen Zylinders beträgt ca. 5.3 Å. Die Gesamtlänge der Tripelhelix beträgt ca. 28 Å (Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen der terminalen  $\text{CH}_3$ -Gruppen), und der C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C-Diederwinkel ist mit  $158^\circ$  näher dem der *trans*- als dem der *gauche*-Anordnung. Die Tripelhelix 1 ist daher ziemlich langgestreckt und weist im Vergleich zur Doppelhelix von Nucleinsäuren oder gar der von Cuprohelicaten, deren Ganghöhen ca. 30–35 Å<sup>[27]</sup> bzw. ca. 12 Å<sup>[11]</sup> betragen, nur eine lockere Verdrillung auf. Aufgrund dieser gestreckten Struktur gibt es nahezu keine Stapelwechselwirkungen von bpy-Untereinheiten benachbarter  $\text{Ni}^{2+}$ -Zentren. Es sei darauf hingewiesen, daß sich tripelhelical Strukturen auch in Proteinen wie Collagen<sup>[28]</sup>, in Nucleinsäuren<sup>[27]</sup> und in supramolekularen Flüssigkristallen<sup>[29]</sup> finden.

Die drei  $\text{Ni}^{2+}$ -Zentren von 1 sind so angeordnet, daß eine lineare Gesamtstruktur resultiert, während Cuprohelicalstrukturen leicht gekrümmmt sind<sup>[11]</sup>. Die  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen sind oktaedrisch koordiniert, wobei der  $\text{Ni}-\text{N}$ -Abstand von 2.04–2.12 Å beträgt. Die Elementarzelle enthält zwei Komplexe 1 sowie zwölf  $\text{ClO}_4^-$ -Gegenionen. Jedes Ion 1 besetzt eine spezielle Punktlage der Raumgruppe  $C2$ . Die Helices liegen parallel zueinander, wobei ihre Achsen senkrecht zur  $a,b$ -Ebene der Elementarzelle stehen. Sie sind in Schichten angeordnet, in denen jede Helix im Zentrum eines regelmäßigen Hexagons ist, das von sechs weiteren Helices gebildet wird. Der Abstand zweier benachbarter Helixachsen beträgt 13.5 Å (Abb. 2). Diese Schichten von Helices sind entlang der  $c$ -

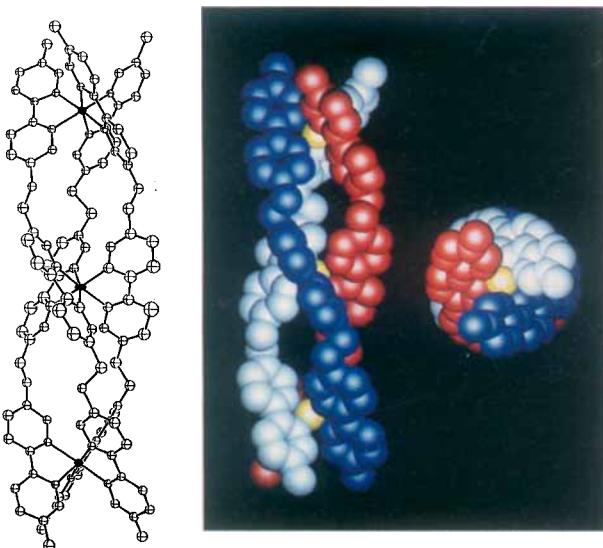


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur des durch Selbstorganisation gebildeten dreikernigen tripelhelicalen  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplexes 1 (links); Kalottenmodell mit Blick entlang bzw. senkrecht zu der Achse durch die Metall-Ionen (rechts).

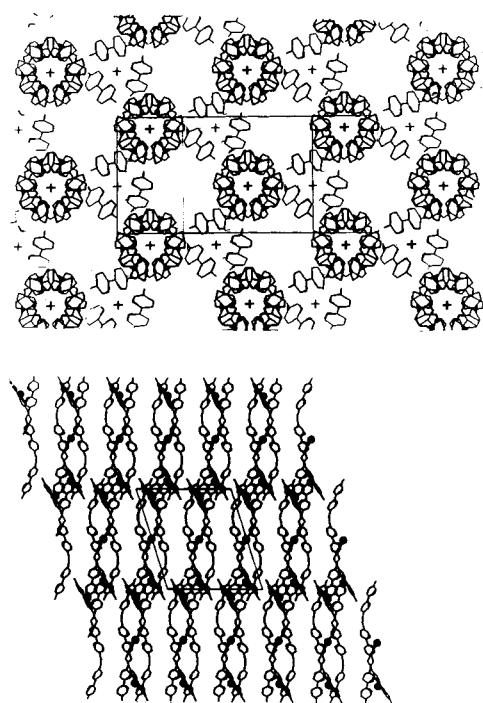


Abb. 2. Hexagonale Packung der tripelhelicalen Komplexe 1; Blickrichtung entlang der Helixachse;  $a$ - bzw.  $b$ -Achse waagrecht oder senkrecht in der Papierebene (oben). Ansicht der Packung in einer Ebene senkrecht zur oberen Blickrichtung, die die Schichten aus Helices 1 und die Kanäle der Struktur zeigt (unten).

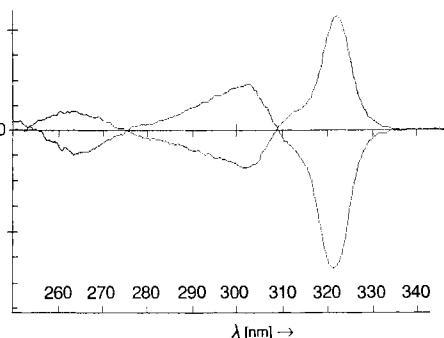


Abb. 3. In Acetonitril/Wasser (9/1) bei Raumtemperatur gemessene Circular-dichroismuskurven von Einkristallen von **1** ( $\text{ClO}_4$ )<sub>6</sub>. Je nach Kristall wurden positive oder negative Kurven mit unterschiedlichen Amplituden erhalten; die Ordinatenwerte sind proportional zur molekularen Ellipsizität; im gezeigten Fall wurde die Kurve mit negativem Cotton-Effekt mit einer Lösung aufgenommen, die 4.5mal so konzentriert war wie diejenige, die einen positiven Cotton-Effekt ergab.

Achse gestapelt und leicht gegeneinander entlang der *a*-Achse verschoben, so daß jede vierte Schicht genau über der ersten Schicht liegt (Blickrichtung senkrecht zur *a,b*-Ebene). Auf diese Weise bilden sich parallel zur *c*-Achse verlaufende Kanäle, die bezüglich der Helixachsen um etwa 19° geneigt sind. Diese Kanäle enthalten die Anionen, die teilweise fehlgeordnet sind (vgl. hierzu<sup>[26]</sup>).

Die Raumgruppe C2 deutet auf die Chiralität von **1** hin, d. h. es bestand die Möglichkeit, daß die Kristalle jeweils nur aus einem der beiden tripelhelicalen Enantiomere aufgebaut sind. Um dies zu prüfen, wurden mehrere Einkristalle ausgewählt und der Circular-dichroismus in Lösung gemessen. Die Lösungen von **1** waren optisch aktiv und wiesen zwei gegenseitige Circular-dichroismuskurven auf (Abb. 3). Das bedeutet, daß die Kristallisation des Trihelicates **1(ClO4)6** unter spontaner Racematspaltung verläuft. Bei Cuprohelicates<sup>[1, 2]</sup>, die diese Eigenschaft nicht haben, konnte die Helicität durch Einführung chiraler Zentren in die Oligo(bpy)-Stränge induziert werden<sup>[30]</sup>.

Bei der Untersuchung einer größeren Anzahl von Kristallen **1(ClO4)6** zeigte sich jedoch, daß die  $\Delta\epsilon_{323}$ -Werte des Circular-dichroismus nicht konstant waren, sondern zwischen –178 und +659  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  streuten, wobei einige wenige Kristalle gar keine optische Aktivität zeigten<sup>[31a]</sup>. (Für den Komplex  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde beispielsweise ein Wert von  $\Delta\epsilon_{308} = -406.6$  bestimmt<sup>[31b]</sup>.) Die Streuung der  $\Delta\epsilon$ -Werte ist nicht auf Racemisierung des Komplexes in Lösung zurückzuführen, da der größte beobachtete Verlust an optischer Aktivität von **1(ClO4)6** in 24 h 23 % betrug, und dieser Komplex damit erheblich stabiler gegen Racemisierung ist als optisch aktives  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ <sup>[32]</sup>. Folglich muß angenommen werden, daß die spontane Racematspaltung nur partiell erfolgt und jeder Kristall unterschiedlich viele links- und rechts-gängige Helices enthält. Dies könnte auf der Verzwilligung von chiralen Kristallen beruhen, die dann jeweils Domänen unterschiedlicher Helicität enthalten<sup>[33]</sup>. Untersuchungen zur optischen Reinheit dieser Kristalle sowie zu den optischen Eigenschaften der reinen Enantiomere sind im Gange.

Die vorliegende Arbeit schildert die spontane Bildung eines dreikernigen Tripelhelixkomplexes durch Selbstorganisation dreier Ligandenmoleküle mit drei Metall-Ionen. Die Ergebnisse sind ein Beispiel für die erfolgreiche Anwendung der molekularen Programmierung<sup>[5–7]</sup> zur spontanen, aber zielgerichteten Bildung einer gewünschten supramolekularen Struktur. Bei der Selbstorganisation zu Helicates lassen sich die wichtigsten Kriterien der Strukturinformation, die die Art und Form des gebildeten helicalen Komplexes bestimmen, klar unterscheiden: 1) die genau festgelegte Struktur der Koordi-

nationsstelle; sie entscheidet letztlich, ob ein Metall-Ion mit vorgegebener Koordinationsgeometrie komplexiert wird und wie viele Ketten an dieses Zentrum gebunden werden; 2) der Spacer zwischen den Koordinationsstellen; wie schon früher ausgeführt<sup>[11]</sup> muß er dafür sorgen, daß die „Interliganden“ gegenüber der „Intraligandenwechselwirkung“ bevorzugt wird; er bestimmt außerdem den Grad der Verwindung der Helix sowie ihre Ganghöhe über die relative Verdrillung der Metallzentren gegeneinander; 3) die Konfiguration des Koordinationszentrums entscheidet darüber, ob die resultierende Struktur tatsächlich helical ist oder nicht; Helicität setzt voraus, daß alle Metallzentren den gleichen Drehsinn aufweisen (siehe auch<sup>[30]</sup>). Folglich ist für die Induktion von Helicität die Einführung asymmetrischer Elemente erforderlich<sup>[30]</sup>.

Das Programm, das diese Informationsmerkmale enthält, ist molekular und linear; der Programmablauf erfolgt jedoch supramolekular durch Lesen der Information über den Koordinationsalgorithmus der Metall-Ionen. Generell kann Selbstorganisation auch über ganz andere als die koordinativen Metall-Ligand-Wechselwirkungen erfolgen, z. B. über H-brückenbindungen, Stapelwechselwirkungen und Donor-Acceptor-Effekte, wie man sie in Proteinen<sup>[28]</sup>, Nucleinsäuren<sup>[27]</sup>, Flüssigkristallen<sup>[29]</sup> und Molekülkomplexen<sup>[36]</sup> findet.

Weitere Arbeiten werden sich mit dem Einfluß der Ligandenstruktur auf die Merkmale der Doppel- und Tripelhelices beschäftigen, mit den physikochemischen Eigenschaften der Helicates sowie mit Untersuchungen zur Koordinationschemie der Ligandenstränge. Darüber hinaus werden Prozesse, die unterschiedliche Liganden und Metall-Ionen involvieren, d. h. die Multikomponentenselbstorganisation<sup>[37]</sup>, erforscht.

#### Experimentelles

**5:** Durch Zugabe von Butyllithium (7.2 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) zu Diisopropylamin (1.05 mL, 7.43 mmol) in 20 mL wasserfreiem THF unter Argon bei –78 °C wurde eine Lösung von Lithiumdiisopropylamid hergestellt. Diese Lösung wurde über eine Kanüle bei –78 °C langsam mit 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **2** [22] (1.3 g, 7.22 mmol) in 20 mL wasserfreiem THF versetzt. Das dunkle, rötlichbraune Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 0 °C gebracht und eine Lösung von 5,5'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin **4** [23] in THF über einen Zeitraum von 40 min unter Rühren zugetropft. Nach weiteren 30 min Rühren bei 0 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von 20 mL Wasser quenched. Anschließend wurde THF im Vakuum abgezogen, der gebildete gelbe Niederschlag abfiltriert, in 50 mL Methanol suspendiert und erneut abfiltriert. Der verbleibende Feststoff wurde aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Das weiße, mikrokristalline Pulver wurde im Vakuum getrocknet (50 °C, 3 h). Ausbeute 470 mg (71 %);  $\text{Fp} = 275\text{--}278\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{FAB}^+ : m/z 549.2 [M + \text{H}^+]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.6\text{--}8.3$  (m, 12 H; bpy-H), 7.8–7.6 (m, 6 H; bpy-H), 3.06 (s, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.43 (s, 6 H;  $\text{CH}_3$ ). Korrekte Elementaranalyse für C, H, N.  $[(\text{5})_3\text{Ni}_3](\text{ClO}_4)_6$ : (50 mg, 0.109 mmol) wurde in 80 mL siedendem Ethanol/Wasser (1:1) suspendiert und der Ligand durch Zugabe von 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.40 mL) teilweise gelöst. Nach 15 min Rühren wurde  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (28.7 mg, 0.109 mmol) in 3 mL Wasser zugetropft. Nach beendeter Zugabe war eine klare, fast farblose Lösung entstanden. Diese wurde weitere 15 h am Rückfluß erhitzt. Die noch heiße Reaktionslösung wurde mit einigen Tropfen gesättigter  $\text{LiClO}_4$ -Lösung versetzt und dann mehrere Stunden bei 5 °C stehen gelassen. Der entstandene rosa Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in 40 mL Acetonitril erneut gelöst. Nach Zugabe von 24 mL Wasser wurde die rosafarbene Lösung in einem offenen Becherglas stehen gelassen. Nach einigen Tagen war ein Gel entstanden, das rosa Kristalle enthielt. Zu diesem wurde 30 mL Wasser gegeben, geschüttelt und die Flüssigkeit von den Kristallen dekantiert. Letztere wurden nacheinander mit Wasser, Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 36 mg (38 %);  $\text{FAB}^+ : m/z 2317.2 [M - \text{ClO}_4^-]^+$ , 2218  $[M - 2\text{ClO}_4^- + \text{e}^-]^+$ , 2120.4  $[M - 3\text{ClO}_4^- + 2\text{e}^-]^+$ ; UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon)$  258 (113000), 308 (152000), 320 (164000), 525 (53); korrekte Elementaranalyse für  $1(\text{ClO}_4)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Eingegangen am 30. Dezember 1992 [Z 5783]

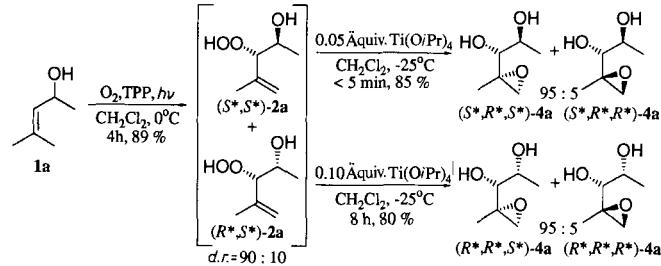
- [1] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 27, 2565.
- [2] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1095.
- [3] T.-M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 557.
- [4] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessel, C. Piccini-Leopardi, G. Germain, J.-P. Declercq, M. Van Meersche, *Nouv. J. Chim.* **1987**, 7, 413.

- [5] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [6] A. Pfeil, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 838; T.-M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, *J. Phys. Org. Chem.* **1992**, *5*, 529.
- [7] J.-M. Lehn in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), VHCA, Basel/VCH, Weinheim, **1992**, S. 447.
- [8] G. Struckmeier, U. Thewalt, J.-H. Fuhrhop, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 278.
- [9] M. Barley, E. C. Constable, S. A. Corr, R. C. S. McQueen, J. C. Nutkins, M. D. Ward, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2655.
- [10] C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2920.
- [11] K. Potts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*, 741.
- [12] M.-T. Youinou, R. Ziessl, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2144.
- [13] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattrapani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440.
- [14] E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1256.
- [15] E. C. Constable, R. Chotalia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 64.
- [16] J. D. Cane, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 649.
- [17] J. Hall, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [18] B. R. Serr, K. A. Andersen, C. M. Elliott, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4499.
- [19] J. Libman, Y. Tor, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5880.
- [20] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490.
- [21] Ein zu **5** analoger Ligand (mit  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ -Einheiten zwischen den bpy-Gruppen) ist bereits früher über einen anderen Syntheseweg synthetisiert worden: Y. He, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.
- [22] W. H. F. Sasse, C. P. Whittle, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1347; G. M. Badger, W. H. F. Sasse, *ibid.* **1956**, 616.
- [23] F. Ebmayer, F. Vöggle, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1725; A. D. Hamilton, H.-D. Rubin, A. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7255.
- [24]  $[\text{Ni}(\text{5',5'-dimethylbipyridin})_3\text{ClO}_4]$ , wurde ähnlich wie  $[\text{Ni}(\text{5',5'-dimethylbipyridin})_3\text{Cl}]$  [25] hergestellt, UV/VIS-Spektrum in  $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$  (9/1):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] \epsilon = 255$  (43 500), 304 (47 000), 316 (44 000), 520 (10).
- [25] M. W nicholas, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6946.
- [26] a) Röntgenstrukturanalyse von  $1(\text{ClO}_4)_6$ ,  $(\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{N}_{18}\text{O}_{24}\text{Cl}_6\text{Ni}_3)$ ,  $M = 2418.9$ ; rosa Kristalle ( $0.30 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}^3$ ). Zunächst wurde eine trigonale Elementarzelle ermittelt mit  $a = 24.594 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 31.9^\circ$ ; die Überprüfung von Intensitäten, die über die  $C_3$ -Achse in Beziehung standen, ergab jedoch für mehrere starke und mittelstarke Reflexe sehr hohe Abweichungen ( $> 25\%$ ), d.h.  $1(\text{ClO}_4)_6$  wurde als monoklin angenommen, Raumgruppe  $C2$  mit  $a = 23.418(4)$ ,  $b = 13.518(3)$ ,  $c = 24.598(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.52(2)^\circ$ ,  $V = 7383.8 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.088$ ,  $F(000) = 2496$ ,  $\mu = 5.471 \text{ cm}^{-1}$ . Die durch langsames Verdampfen von Acetonitril/Wasser-Lösungen erhaltenen Kristalle wiesen entweder schon in der Mutterlauge oder nach wenigen Minuten an der Luft Risse auf. Ein rissfreier Kristall wurde aussortiert und auf einen nichtrotierenden Goniometerkopf montiert. Bei dem Versuch, auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer unter Verwendung von  $\text{Mo}_\text{K}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$  (Graphitmonochromator), bei  $-100^\circ\text{C}$  eine Orientierungsmatrix zu finden und die Daten zu sammeln, zeigte der Kristall nach 12 h kein Beugungsvermögen und hatte Risse. Die Daten wurden daher bei Raumtemperatur aufgenommen ( $\theta/20$ -Scans,  $4 < 2\theta < 60^\circ$ ). Drei Standardintensitäten zeigten während der Aufnahme einen Abfall von 34% und wurden über eine lineare, zeitabhängige Funktion korrigiert. Dabei wurden semiempirische Absorptionskorrekturen, basierend auf den  $\Psi$ -Kurven von vier Reflexen, angewandt. Zu diesem Zeitpunkt wurde das gesamte Datenset auf die vermeintlich vorhandene  $C_3$ -Achse hin überprüft; die Daten wurden hierzu unter Annahme einer trigonalen Elementarzelle transformiert und die Intensitäten gemittelt. Der Gesamt- $R_{\text{int}}(I)$ -Faktor lag mit 0.24 jedoch sehr viel höher als normalerweise zu erwarten, weshalb ein monoklines System angenommen wurde. Die systematischen Auslösungen ( $h\bar{k}l$  ( $h + k = 2n + 1$ )) sowie die E-Statistik und der  $Nz$ -Test deuten auf die Raumgruppe  $C2$  oder  $Cm$  hin. Wegen  $Z = 2$  muß das Kation **1** eine spezielle Punktlage der Raumgruppe besetzen; die einzige Möglichkeit besteht in einer  $C_2$ -Achse, d.h. die tatsächliche Raumgruppe ist  $C_2$ . Die Struktur wurde durch Kombination von Patterson-, Differenz-Fourier- und Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung des Enraf-Nonius-Molen/Vax-Softwarepakets [26b] gelöst ( $F$ -Verfeinerungen,  $w = 1/\sigma^2$ ,  $\sigma^2(F^2) = \sigma^2 \text{ counts} + (pI)^2$ ,  $p = 0.08$ ). Eines der Anionen ist gut aufgelöst, für das zweite wurde nur das Chloratom gefunden, das dritte konnte überhaupt nicht lokalisiert werden (dieses Anion ist möglicherweise in den Kanälen der Struktur fehlgeordnet). Beim Versuch über einen Vergleich von  $xyz$ - mit  $-x-y-z$ -Verfeinerungen die absolute Konfiguration zu ermitteln, erwiesen sich die Unterschiede als zu klein für eine klare Aussage. Mikroverzwilligung [35] oder lamellare Verzwilligung [36] sind nicht auszuschließen.  $R(F) = 0.105$ ,  $R_w(F) = 0.134$  für 2721 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  und 599 Variablen. Maximale Restelektrodenrichte =  $0.8 \text{ e\AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. – Kristalle von  $1(\text{PF}_6)_6$ ,  $[\text{Ni}_3(\text{N}_3\text{C}_3\text{H}_3)_2]^{\text{3+}} \cdot 6\text{PF}_6^-$  wurden ebenfalls unter Verwendung von  $\text{Cu}_\text{K}\text{a}$ -Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem Philips-PW1100/16-Diffraktometer bei Raumtemperatur vermessen. Der Komplex ist isostruktuell zu  $1(\text{ClO}_4)_6$ ,  $a = 23.454(4)$ ,  $b = 13.535(3)$ ,  $c = 24.619(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.45(2)^\circ$ . Die Zahl der brauchbaren Daten war jedoch zu gering und die Ergebnisse damit schlechter als für  $1(\text{ClO}_4)_6$ . b) B. A. Frenz, „The Enraf-Nonius CAD4-SDP“ in *Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. Van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University Press, **1978**, S. 64–71.
- [27] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, Heidelberg, 1984.
- [28] G. E. Schulz, R. H. Schirmer, *Principles of Protein Structure*, Springer, Heidelberg, 1979.
- [29] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *5*, 254.
- [30] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Holm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843.
- [31] a) Zur Messung des Circulardichroismus wurden unter einem polarisierenden Mikroskop Kristalle von  $1(\text{ClO}_4)_6$  ausgewählt. Die CD-Spektren wurden in  $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$  (9/1) innerhalb von 2 h nach Lösen des Kristalls aufgenommen, wobei die Konzentration der Lösung durch Messung der Absorption bei 320 nm gemessen wurde. b) J. Ferguson, C. J. Hawkins, N. A. P. Kane-Maguire, H. Lip, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 771.
- [32]  $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  verliert bei Raumtemperatur in wässriger Lösung in ca. 15 min die Hälfte seiner optischen Aktivität, siehe: G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1931**, 2213.
- [33] Vergleichbare Fälle von Verzwilligung in chiralen Kristallen sind beschrieben, z.B. für Helicene [34] und andere Verbindungen [35]. Wir danken Prof. J. D. Dunitz für eine Diskussion dieser Charakteristika.
- [34] B. S. Green, M. Knosow, *Science* **1981**, *214*, 795; R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 343.
- [35] A. Karrer, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1987**, *43*, 430.
- [36] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445.
- [37] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69.

## Titankatalysierte Epoxy-Hydroxylierung von Allylalkoholen: Eine effiziente diastereoselektive Synthese von Epoxydiolen\*\*

Von Waldemar Adam\* und Bernd Nestler

Die Titan(IV)-katalysierte Epoxidation von Allylalkoholen mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) ermöglicht einen effizienten Zugang zu synthetisch wertvollen Epoxyalkoholen<sup>[11]</sup>. Mit Allylhydroperoxiden, die durch En-Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Olefinen darstellbar sind, können Epoxyalkohole direkt ohne Zusatz von Sauerstoffdonorreagentien hergestellt werden<sup>[21]</sup>. In dieser „Epoxy-Hydroxylierung“ von Olefinen spielen die intermedial generierten Allylhydroperoxide eine doppelte Rolle, nämlich die des Sauerstoffdonors und, nach dem Sauerstofftransfer, die des Sauerstoffacceptors in Form des Allylalkohols. Wir berichten im folgenden, daß sich durch diese Methode auch der chirale Allylalkohol **1a** regio- und diastereoselektiv in das Epoxydiol **4a** überführen



Schema 1. Stereoselektive Umwandlung des Allylalkohols **1a** in die Epoxydiol **4a**. TPP = Tetraphenylporphyrin. Die Sternchen an *R* und *S* geben an, daß es sich um relative Konfigurationen handelt.

[\*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. B. Nestler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, W-8700 Würzburg  
Telefax: Int +931/888-4606

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347: „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.