

tiger Grund für das ausschließliche Anbinden eben dieser Konformation an das Protein konnte jedoch noch nicht gefunden werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich nicht nur die dreidimensionale Struktur eines C-Glycosids von der des entsprechenden O-Glycosids im freien Zustand unterscheiden kann, sondern daß auch ein kohlenhydratbindendes Protein in der Lage ist, unterschiedliche Konformationen der beiden Verbindungstypen auszuwählen. Auch wenn der hier gezeigte Fall nicht verallgemeinert werden kann, sollte man beim Design kompetitiver, C-glycosidischer Glycosidase-Inhibitoren daran denken, daß sich diese Verbindungen in ihrer Gestalt von den natürlichen Substraten unterscheiden können.

Eingegangen am 3. August,
veränderte Fassung am 20. Oktober 1995 [Z 8278]

Stichworte: C-Glycoside · Kohlenhydrate · Lectine · Molekulare Erkennung · NMR-Spektroskopie

- [1] a) H. Dietrich, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 975–981, zit. Lit.; b) A. Wei, A. Haudrechy, C. Audin, J. Hyuk-Sang, N. Haudrechy-Bretel, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2160–2169, zit. Lit.
- [2] a) Y. Wang, P. G. Goekjian, D. V. Ryckman, W. H. Miller, S. A. Babirad, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 482–489; b) C.-H. Wong, R. L. Halcomb, Y. Ichikawa, T. Kajimoto, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 569–593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 521–546.
- [3] J.-F. Espinosa, M. Martin-Pastor, J. L. Asensio, H. Dietrich, M. Martín-Lomas, R. R. Schmidt, J. Jiménez-Barbero, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6329–6332.
- [4] a) G. M. Clore, A. M. Gronenborn, *J. Magn. Reson.* **1982**, 48, 402–417; b) A. P. Campbell, B. D. Sykes, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1993**, 22, 99–122.
- [5] a) Ricin B wurde von Sigma bezogen. b) S. Olsnes, A. Pihl, *The molecular actions of toxins and viruses*, Elsevier Biomedical Press, New York, **1982**, S. 52–105; c) E. Rutenber, J. D. Robertus, *Proteins* **1991**, 10, 260–269; d) D. Solis, P. Fernandez, T. D. Mauriño, J. Jiménez-Barbero, M. Martín-Lomas, *Eur. J. Biochem.* **1993**, 214, 677–683.
- [6] a) J. L. Asensio, F. J. Cañada, J. Jiménez-Barbero, *Eur. J. Biochem.* **1995**, 233, 618–630; b) V. L. Bevilacqua, D. S. Thomson, J. H. Prestegard, *Biochemistry* **1990**, 29, 5529–5537.
- [7] a) T. Weimar, T. Peters, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 79–82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 88–91; b) D. R. Bundle, N. M. Young, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1992**, 2, 655–660.
- [8] J. L. Asensio, J. Jiménez-Barbero, *Biopolymers* **1995**, 35, 55–73.
- [9] a) J. Dabrowski, T. Kozár, H. Grosskurth, N. E. Nifant'ev, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5534–5539; b) L. Poppe, C. W. von der Lieth, J. Dabrowski, *ibid.* **1990**, 112, 7762–7771.
- [10] S. R. Areppalli, C. P. J. Glaudemans, G. D. Daves, P. Kovac, A. Bax, *J. Magn. Reson.* **1995**, 106, 195–198.
- [11] Wahrscheinlich beruhen sie auf indirekten Effekten, die durch H3'/H5' im ersten und H1' in den beiden letzten Fällen übertragen werden.
- [12] R. E. London, M. E. Perlman, D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* **1992**, 97, 79–98.
- [13] Die Korrelationszeiten für den gebundenen Zustand und die Austauschgeschwindigkeiten, die zu allen Intra-Galactose-NOEs passen, konnten nicht mit allen intra- und interglycosidischen NOEs, an denen die Glucose-Einheit beteiligt ist, in Einklang gebracht werden. Bei **2**/Ricin B hingegen konnten alle experimentell ermittelten TR-NOEs durch einen einfachen Satz von Parametern modelliert werden [6a].

Catenan-Chamäleons: von der Umgebung abhängige Translationsisomerie amphiphiler Benzylamid-[2]Catenane **

David A. Leigh*, Karen Moody, John P. Smart, Karen J. Watson und Alexandra M. Z. Slawin

Der Zusammenschluß von zwei oder mehreren amphiphilen Molekülen zu oligomeren oder polymeren Ensembles wie Micellen, inversen Micellen oder Lipid-Doppelschichten^[1, 2] ist ein spektakuläres Beispiel für die molekulare Selbstorganisation. Diese führt zu supramolekularen Strukturen, die sowohl von der Natur (zum Beispiel in Zellmembranen^[3]), aber auch durch den Menschen (zum Beispiel bei Detergentien^[4] oder Systemen zur gezielten Übertragung und Freisetzung von Medikamenten^[5, 6]) genutzt werden. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Eigenschaften einer neuen Klasse von konstitutionell zwar einfachen, aber topologisch anspruchsvollen Verbindungen, in denen amphiphile Einheiten über nichtkovalente Wechselwirkungen zu Catenanen verbrückt sind^[7–14]. Diese bemerkenswerten, als diskrete Moleküle vorliegenden Verbindungen zeigen in Lösung konformativ und dynamische Eigenschaften, die an das Verhalten von Micellen und inversen Micellen aus klassischen amphiphilen Systemen erinnern, die aus einer Vielzahl von Molekülen aufgebaut sind. Beispielsweise ordnen sich die amphiphilen Einheiten der Catenane in polaren Lösungsmitteln so an, daß sich die polaren Gruppen auf der Oberfläche der supramolekularen Struktur befinden, wo sie Wasserstoffbrücken mit dem Lösungsmittel ausbilden können. Die lipophilen Strukturelemente sind in das Innere gerichtet, um dadurch ihre Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu minimieren. In unpolaren Medien ist das Verhalten umgekehrt. Die Catenane zeigen also Translationsisomerie und nehmen, wie ein Chamäleon, je nach der lokalen Umgebung eine andere supramolekulare Konformation ein. Die an einem der Catenane röntgenographisch bestimmte Struktur im Kristall stimmt mit seiner Vorzugskonformation in unpolaren Lösungsmitteln überein: Einer der Makrocyclen des Catenans (der „Wirt“^[15]) nimmt eine Konformation ein, in der diese Bindungsstellen für Wasserstoffbrücken konvergieren. Beim anderen Makrocyclus (der „Gast“) sind diese Bindungsstellen divergent angeordnet. Im Festkörper treten zwischen Wirt und Gast zwei außergewöhnliche, gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen auf, die zusammen mit den polarophoben Kräften auch in Lösung die supramolekulare Konformation der amphiphilen Catenane bestimmen.

Wir haben kürzlich^[16, 17] über die Synthese einer Familie von Benzylamid-Catenanen berichtet, die in Abhängigkeit von sterischen und elektronischen Faktoren ein interessantes dynamisches Verhalten zeigt^[17]. In diesen Systemen tritt eine durch das Lösungsmittel beeinflußbare Rotation des Makrocyclus auf, deren Frequenz von der Stärke der intermakrocyclischen Wasserstoffbrückenbindung abhängt. Die Röntgenstrukturanalyse eines dieser Catenane^[16] belegt die Bildung von sechs intramolekularen, intercyclischen Wasserstoffbrückenbindungen pro

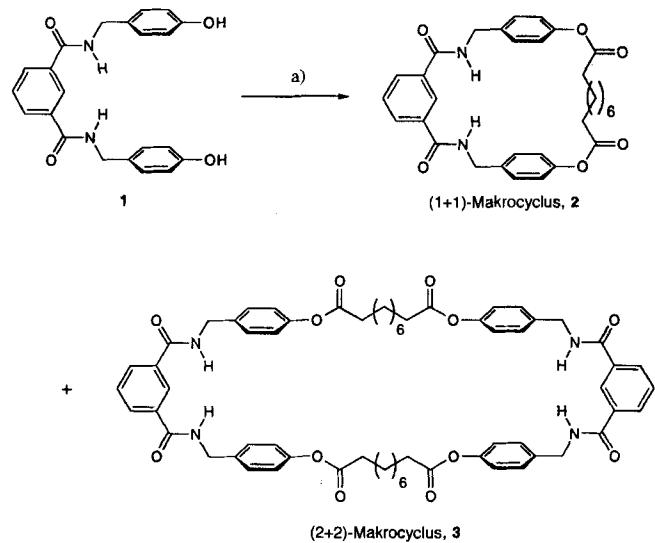
[*] Dr. D. A. Leigh, K. Moody, Dr. J. P. Smart, Dr. K. J. Watson
Department of Chemistry
University of Manchester Institute of Science and Technology
Sackville Street, GB-Manchester M60 1QD (Großbritannien)
Telefax: Int. +1 612 00-45 39

A. M. Z. Slawin
Department of Chemistry
Loughborough University of Technology (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise von der EPSRC Innovative Polymer Synthesis Initiative (GR/J/88579) gefördert.

Catenan sowie das Vorliegen eines ausgedehnten Netzwerkes von Vierer- π -Stapeln. Es wurde vorgeschlagen, daß diese beiden Arten von Wechselwirkungen die Triebkraft zur Bildung einer derart komplexen topologischen Struktur sind. Wir haben nun untersucht, wie sich das Entfernen einiger Amidgruppen oder aromatischer Ringe in den Catenan-Vorstufen auf die Selbstorganisation der Benzylamid-Catenane auswirkt.

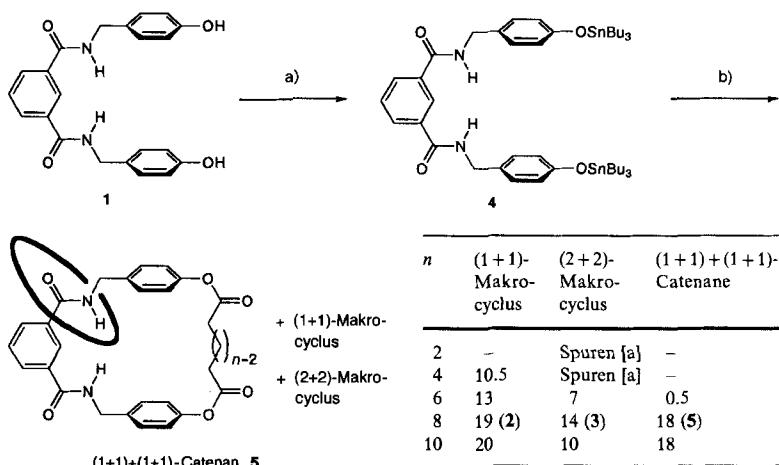
Erste Umsetzungen des Diols 1 mit Decandisäuredichlorid (Schema 1) in Gegenwart von Base in einer Reihe von polaren Lösungsmitteln (z.B. THF, MeCN, Pyridin, DMF; 1 ist unlöslich in halogenierten oder weniger polaren Solventien) führt zu den (1+1)- und (2+2)-Makrocyclen 2 bzw. 3 in einer Gesamtausbeute von bis zu 80%. Catenan-Strukturen konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Da in den verwendeten Lösungsmitteln gerichtete Wasserstoffbrückenbindungen nur schwach sind, haben wir nach Methoden gesucht, die uns die Umsetzungen von 1 in weniger polarem Milieu gestatten sollten. Dadurch ließe sich die Stärke der auf Wasserstoffbrücken beruhenden Wechselwirkungen, die zum Aufbau von Benzylamid-Catenanen notwendig sind, erhöhen.



Schema 1. Kondensation des Diols 1 mit Decandisäuredichlorid und Triethylamin in polaren Lösungsmitteln. a) $\text{ClOC}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$, Et_3N , polare Lösungsmittel (THF, MeCN, Pyridin, *N,N*-Dimethylformamid (DMF), etc.).

Die Stannylierung mit Di- und Trialkylzinnverbindungen wurde besonders in der Kohlenhydratchemie dazu benutzt, die Reaktivität von Hydroxygruppen zu beeinflussen und Polyole in unpolaren Solventien zu lösen^[18]. Obwohl der Versuch, das Bis(dibutylstannyloxy)-Derivat von 1 darzustellen, nur zu einer unlöslichen, polymeren Masse führte, gelang die Darstellung des analogen Bis(tributylstannyloxy)-Derivats 4 in Toluol quantitativ durch Entfernen des entstehenden Wassers mit einem Wasserabscheider (Dean-Stark-Apparatur) aus dem Reaktionsgemisch und führte zu einer in halogenierten Lösungsmitteln gut löslichen Verbindung. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit dem nichtderivatisierten Diol reagiert 4 mit Decandisäuredichlorid in Gegenwart von Triethylamin^[19] mit wasserfreiem

Chloroform nach dem Verdünnungsprinzip und ergibt das (1+1+1+1)-[2]Catenan 5 in einer Ausbeute von 18% zusammen mit 2 (19%) und 3 (14%; Schema 2). Die Makrocyclen



Schema 2. Darstellung des Bis(tributylstannyloxy)-Derivats 4 und seine Kondensation mit *n*-Alkanidisäuredichloriden mit Triethylamin in wasserfreiem Chloroform. a) $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, Toluol, Wasserabscheider; b) $\text{ClOC}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$, Et_3N , wasserfreies [28] CHCl_3 . [a] Aus FAB-MS-Messungen (MS-MS verhindert die Catenan-Bildung). Diese Verbindungen waren jedoch zu schwerlöslich, um sie zu isolieren.

ließen sich eindeutig massenspektrometrisch unterscheiden, und das (1+1+1+1)-[2]Catenan 5 war von dem isomeren (2+2)-Makrocyclus durch das Fragmentierungsmuster im FAB-MS, ^1H -NMR-spektroskopisch und röntgenographisch unterscheidbar (siehe unten).

Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle von 5 wurden aus CHCl_3 -Cyclohexan-Gemischen durch Dampfdiffusion erhalten. Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1 a–d) zeigt, daß die beiden chemisch identischen makrocyclischen Bestandteile des [2]Catenans im Festkörper zwei stark voneinander unterschiedliche Konformationen einnehmen. Einer der Makrocyclen (Abb. 1 c, Kohlenstoffatome sind in gelb dargestellt) verhält sich gegenüber dem anderen als „Wirt“ und bindet durch vier Wasserstoffbrückenbindungen mit einem außergewöhnlichen, gegabelten Strukturmotiv *beide* Seiten einer Amidgruppe des zweiten („Gast“-)Makrocyclus (Abb. 1 d, Kohlenstoffatome in blau).

Der Wirt-Makrocyclus (Abb. 1 c) nimmt eine abgeflachte, sesselähnliche Konformation ein, die nahezu D_2 -symmetrisch ist und in der die cisoiden Isophthaloyldiamidgruppen und die Carbonylgruppen der Phenoolester in das Innere des Hohlraums gerichtet sind. Dadurch entstehen genau positionierte, konvergente Bindungsstellen für Wasserstoffbrücken. Der Gast-Makrocyclus (Abb. 1 d) hat eine mehr oder weniger regelmäßige Struktur, die es sowohl den Isophthaloyldiamid-Einheiten als auch den Phenoolestergruppen gestattet, die bevorzugte transoide Orientierung einzunehmen. Die O46-C46-N47-H-Amidgruppe des Gastes ist aufgrund der offenen Konformation des Makrocyclus zugänglich und verhält sich gegenüber dem Wirt-Makrocyclus wie eine divergente, doppelte Bindungsstelle für Wasserstoffbrücken. Zusätzlich zu den vier Gruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, bilden die aromatischen A- und B-Ringe des Wirts enge, nichtkovalente Kontakte mit den ausgedehnten π -Elektronensystemen der C42-C46-(O46)-N47-Benzamidgruppe des Gastes (die kürzesten Abstände innerhalb der π -Stapel betragen 3.541 und 3.296 Å, Abb. 1 b). Im Gegensatz zu den kürzlich beschriebenen Festkörperstrukturen einiger Amid-Catenane^[16, 20, 21] lassen sich jedoch in der Kristallstruktur

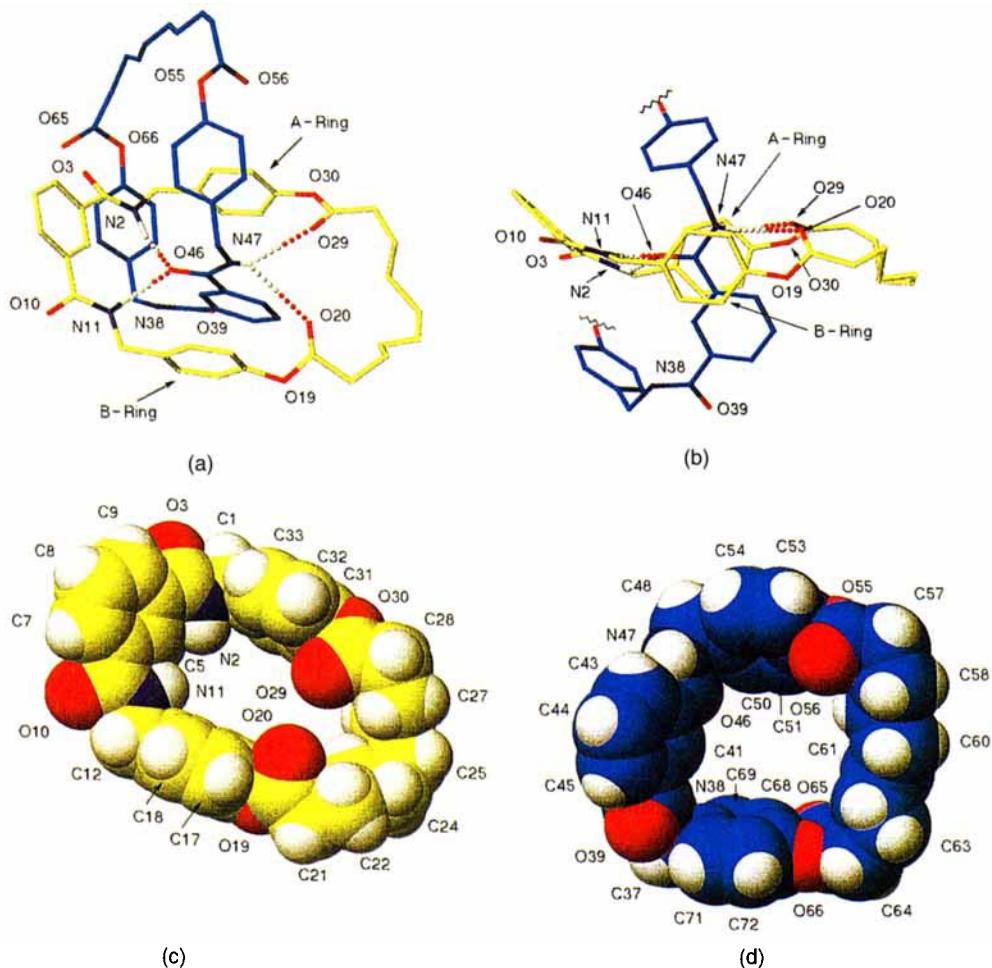


Abb. 1. Röntgenographisch ermittelte Struktur des [2]Catenans **5** [26] (zur besseren Übersicht sind die Kohlenstoffatome des Wirt-Makrocyclus in gelb, die des Gasts in blau wiedergegeben; Sauerstoffatome sind rot, Stickstoffatome violet und Wasserstoffatome weiß). a) Darstellung des [2]Catenans, in der die beiden gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen hervorgehoben sind. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungsängen [Å]: N2 ··· O46 3.232 [2.230 für NH ··· O]; N11 ··· O46 2.989 [2.610 für NH ··· O]; O29 ··· N47 3.365 [2.801 für NH ··· O]; O20 ··· N47 3.483 [3.112 für NH ··· O]. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen treten in der Packung zwischen N38-H und O10 (N ··· O Abstand 2.861 Å, 2.569 Å für NH ··· O) benachbarter Catenane auf. b) Darstellung des [2]Catenans, in der die π -Stapel zwischen den aromatischen Ringen des Wirt-Makrocyclus und einer Benzamidgruppe des Gasts hervorgehoben sind. Kürzeste Kontaktabstände [Å]: „externer“ aromatischer Ring des Wirts (Ring B) ··· Benzamidgruppe des Gasts: 3.541; „interner“ (Ring A) aromatischer Ring des Wirts ··· Benzamidgruppe des Gasts: 3.296. c) Raumfüllende Darstellung des Wirt-Makrocyclus. Ausgewählte Bindungsängen [Å]: O10–C10 1.228, N11–C10 1.319, N11–C12 1.441, O19–C20 1.343, O20–C20 1.156, O29–C29 1.189, O30–C29 1.327, N2–C1 1.533, N2–C3 1.184, O3–C3 1.332. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: C4–C3–O3 112.11, O3–C3–N2 121.44, C3–N2–C1 117.52, N2–C1–C34 110.53, C31–O30–C29 123, O30–C29–O29 118.81, O29–C29–C28 130.65, C21–C20–O20 131.66, O20–C20–O19 125.64, C20–O19–C16 117.77, C13–C12–N11 12.55, C12–N11–C10 122.20, N11–C10–O10 120.72, O10–C10–C6 120.998. Ausgewählte Diederwinkel [$^\circ$]: C5–C4–C3–O3 145.499, C5–C4–C3–N2 22.600, C4–C3–N2–C1 170.190, C3–N2–C1–C34 141.808, C36–C31–O30–C29 112.517, C31–O30–C29–O29 0.557, C15–C16–O19–C20 131.868, C16–O19–C20–C21 12.378, C5–C6–C10–O10 155.454, C5–C6–C10–N11 26.886, C10–N11–C12–C13 167.526. d) Raumfüllende Darstellung des Gast-Makrocyclus. Ausgewählte Bindungsängen [Å]: O46–C46 1.258, N47–C46 1.324, N47–C48 1.445, O55–C56 1.32, O56–C56 1.498, O65–C65 1.227, O66–C65 1.334, N38–C37 1.472, N38–C39 1.309, O39–C49 1.209. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: C40–C39–O39 122.233, O39–C39–N38 121.540, C39–N38–C37 123.448, N38–C37–C70 113.641, C67–O66–C65 118.481, O66–C65–O65 120.935, O65–C65–C64 125.207, C57–C56–O56 150.622, O56–C56–O55 120.004, C56–O55–C52 119.767, C49–C48–N47 113.861, C48–N47–C46 123.208, N47–C46–O46 122.360, O46–C46–C42 118.356. Ausgewählte Diederwinkel [$^\circ$]: C41–C40–C39–O39 13.985, C41–C40–C39–N38 164.060, C40–C39–N38–C37 178.542, C39–N38–C37–C70 88.195, C72–C67–O66–C65 115.517, C67–O66–C65–O65 2.234, C53–C53–O55–C56 1.466, C52–O55–C56–C57 0.213, C41–C42–C46–O46 157.344, C41–C42–C46–N47 22.595, C46–N47–C48–C49 168.699.

tur von **5** keine weiteren π -Stapelwechselwirkungen nachweisen. Das deutet darauf hin, daß derartige Wechselwirkungen für den Selbstorganisationsprozeß der Catenane im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung sind.

Sowohl bei den Benzylamid-[2]Catenanen^[16] als auch bei den von Hunter und Vöggle untersuchten Catenanen^[20, 21] ist die gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zur Amid-Carbonylgruppe (O46, Abb. 1a, b) nicht zu den freien Elektronenpaaren

des Sauerstoffatoms ausgerichtet – eine derartige Wechselwirkung ist in diesen Molekülen aufgrund sterischer Einschränkungen nicht möglich –, sondern vielmehr zu diesen orthogonal. Da keine herkömmliche Anordnung zwischen H und einem freien Elektronenpaar vorliegt, scheint für die Ausbildung dieser ungewöhnlichen Wechselwirkung (die sicherlich stark ist, da sie die gesamte Catenan-Selbstorganisation steuert und durch kurze NH ··· O-Bindungen von 2.23 und 2.61 Å gekennzeichnet ist) entweder eine unspezifische, ungerichtete, elektrostatische Anziehung zwischen dem ($\delta-$)-Sauerstoff- und den ($\delta+$)-Wasserstoffatomen oder eine spezifische, gerichtete Wechselwirkung zwischen den beiden Amid-Wasserstoffatomen und den π -Elektronen der Carbonylgruppe die thermodynamische Triebkraft zu sein. Im Gegensatz dazu sind die schwächeren, ebenfalls gegabelten O ··· H(N) ··· O-Wasserstoffbrückenbindungen (2.80 und 3.11 Å) der Ester-Carbonylgruppen (O20 und O29) zu den Amid-Wasserstoffatomen in herkömmlicher Weise gegen die freien Elektronenpaare der sp^2 -hybridisierten Sauerstoffatome gerichtet.

Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (Abb. 2 a) des (1 + 1)-Makrocyclus **2** (der (2 + 2)-Makrocyclus ist in halogenierten Lösungsmitteln unlöslich) mit denen des (1 + 1 + 1 + 1)-Catenans **5** ermöglicht die Bestimmung der „supramolekularen Konformation“ des [2]Catenans in CDCl_3 ^[22]. Die chemischen Verschiebungen der Protonen *h*, *i*, *j* und *k* der Decandioylkette sind in **2** und **5** nahezu identisch. Das deutet darauf hin, daß sich die Alkyl-

kette des Catenans nur sehr kurze Zeit in unmittelbarer Nähe der aromatischen Ringsysteme aufhält, da in diesem Fall entschirmende oder abschirmende Effekte zu beobachten sein sollten. Dagegen sind die Benzylprotonen *e*, *f* und *g* des Catenans relativ zu den entsprechenden Protonen des Makrocyclus stark abgeschirmt (bis zu $\Delta\delta = 0.7$). Diese Ergebnisse stehen mit der Annahme in Einklang, daß die Vorzugskonformation des Catenans in CDCl_3 derjenigen ähnelt, die auch röntgenogra-

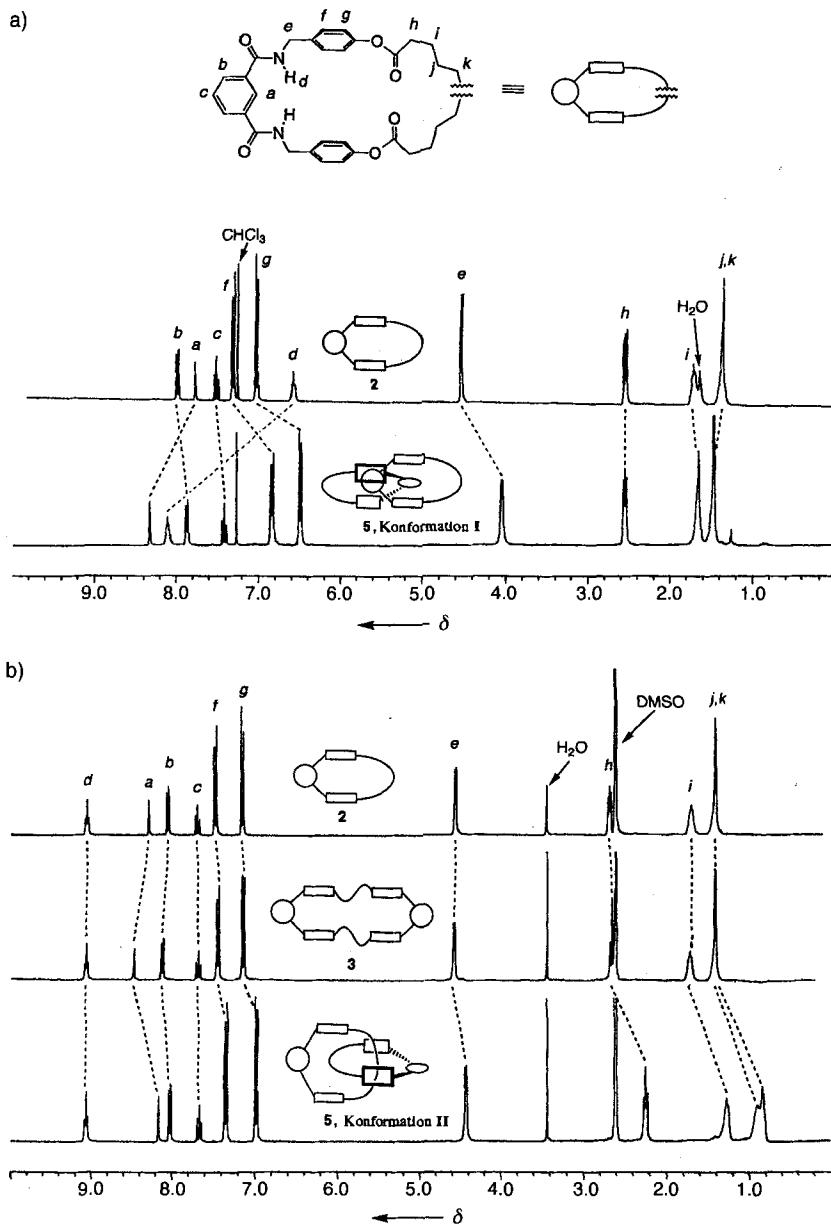


Abb. 2. a) ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl₃) von 2 und 5. b) ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, [D₆]DMSO) von 2, 3 und 5.

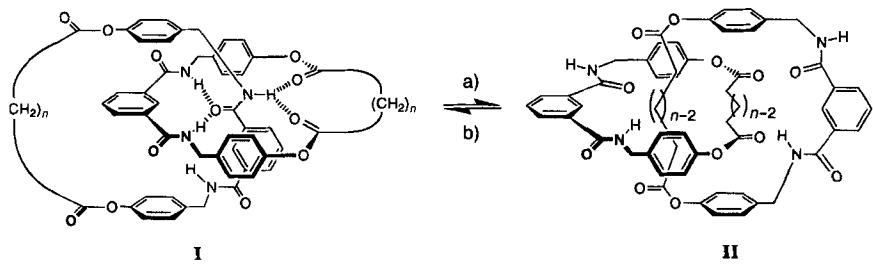


Abb. 3. Translationsisomerie der amphiphilen Benzylamid-[2]Catenane in unpolaren (Konformation I) und polaren Lösungsmitteln (Konformation II). Die supramolekulare Vorzugskonformation in unpolaren Lösungsmitteln entspricht der röntgenographisch bestimmten Struktur im Festkörper.

phisch für den Festkörper bestimmt wurde (Abb. 3, Konformation I). Die lipophilen Decandioylketten befinden sich auf der Außenseite des Moleküls, von den aromatischen Substrukturen und den polaren Bereichen des Moleküls entfernt. Die Wasserstoffbrückenbindungen bildenden Molekülgruppen sind hin-

gegen in der Mitte der supramolekularen Struktur eingebettet, und durch ihre Beteiligung an intermakrocyclischen, intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind die Amidprotonen (d) um $\Delta\delta = 1.5$ zu tiefem Feld verschoben. Das Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen hält auch die aromatischen Ringe in enger Nachbarschaft zueinander, was zu der im ¹H-NMR-Spektrum beobachtbaren Abschirmung führt. Einen weiteren Beleg für die vorgeschlagene Konformation liefert die chemische Verschiebung der Isophthaloylprotonen: Die Protonen b und c sind nur geringfügig abgeschirmt. Proton a dagegen ist durch den Anisotropiekegel der Carbonylgruppe, die durch die Geometrie der auch in der Kristallstruktur beobachtbaren, gegabelten Wasserstoffbrückenbindung positioniert wird (vgl. Abb. 3, Konformation I), stark entschirmt ($\Delta\delta = 0.5$).

In [D₆]DMSO jedoch, einem Lösungsmittel, das ein Acceptor für Wasserstoffbrückenbindungen ist, zeigt der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (Abb. 2 b) der (1+1)- und (2+2)-Makrocyclen mit dem des (1+1+1+1)-Catenans, daß in diesem Lösungsmittel das Catenan eine deutlich andere supramolekulare Konformation einnimmt. Die aromatischen Protonen beider Makrocyclen sowie die des Catenans zeigen ähnliche chemische Verschiebungen, was darauf hindeutet, daß im Catenan nur in geringem Maße Entschirmungs- oder Abschirmungseffekte auftreten. Dessen aromatische Ringe verbringen also nur sehr kurze Zeit in unmittelbarer Nähe zueinander. Die Protonen der Decandioylkette des Catenans hingegen sind im Vergleich zu denen der beiden Makrocyclen stark abgeschirmt. Diese Beobachtungen stehen mit einer Struktur in Einklang, in der die lipophilen Ketten des Catenans in seinem Innern eingebettet sind (Abb. 3, Konformation II) und durch die aromatischen Einheiten an der Peripherie des Hohlraums abgedeckt werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen bildenden Amidgruppen sind frei nach außen gerichtet und wechselwirken mit dem polaren Lösungsmittel. Die Triebkraft für die Bildung einer solchen Struktur setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: zum einen der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Amidgruppen und dem Lösungsmittel, zum anderen dem polarophoben Nutzen, der sich aus dem Schutz der lipophilen Ketten vor dem polaren Medium ergibt^[23].

Die Synthese von 5 läßt sich verallgemeinern (siehe Schema 2). Die Variation der Alkylkettenlänge der Disäurechloride zeigt, daß mindestens sechs Kohlenstoffatome dazu benötigt werden, um Catenane zu bilden. Dieser Befund ergibt sich auch aus Betrachtungen der entsprechenden CPK-Modelle. Die Ausbeuten an (1+1)-Makrocyclen und an [2]Catenanen werden mit abnehmender Alkylkettenlänge kleiner, was die zunehmende Ringspannung sowie die Bedeutung der zum Ring-

schluß notwendigen Präorganisation widerspiegelt. Die ^1H -NMR-Spektren der [2]Catenane in CDCl_3 und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zeigen die gleichen Trends wie die des Decandioyl-Catenans.

Die Einfachheit der NMR-Spektren der Catenane deutet darauf hin, daß unabhängig von der supramolekularen Vorzugskonformation die Rotation der Makrocyclen in jedem der beiden Lösungsmittel bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala schnell ist. Tieftemperatur- ^1H -NMR-Untersuchungen in CDCl_3 ergeben eine Rotationsfrequenz der am [2]Catenan **5** beteiligten Makrocyclen von 8100 s^{-1} bei Raumtemperatur ($\Delta G^\ddagger = 11.3\text{ kcal mol}^{-1}$; $T_c = 240\text{ K}$, $\Delta v = 105\text{ Hz}$, $k_c = 233\text{ s}^{-1}$)^[24]. Ähnliche Experimente in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ sind wegen des Festpunkts des Lösungsmittels nicht möglich. Messungen in $[\text{D}_7]\text{DMF}$ dagegen (einem Lösungsmittel, das ebenfalls als Wasserstoffbrückenacceptor wirkt) ergaben, daß die Rotationsfrequenz von **5** größer als 100000 s^{-1} ist ($\Delta G^\ddagger < 10.2\text{ kcal mol}^{-1}$)^[25]. Vorläufige Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich die lösungsmittelabhängige Rotationsfrequenz kontinuierlich verändert und sich durch Mischen von zwei Lösungsmitteln (z.B. $[\text{D}_4]\text{MeOH}$ und CDCl_3) bei einer gegebenen Temperatur regulieren läßt. Eine derart regulierbare Kontrolle über Frequenz und Art der Translationsisomerie ist für das Design von Funktionseinheiten im Nanometerbereich, die auf molekularen Shuttles oder Schaltern beruhen, von fundamentaler Bedeutung.

Diese amphiphilen Benzylamid-Catenane verdeutlichen sehr schön, wie durch den nichtkovalenten Zusammenschluß selbst der einfachsten Moleküle Materialien hervorgehen können, die aufgrund der entstandenen supramolekularen Architekturen bemerkenswerte und unerwartete Eigenschaften haben. Die Fähigkeit der Catenane, wie ein Chamäleon je nach Art der lokalen Umgebung die Gestalt, die Konformation und die Oberflächenbeschaffenheit zu verändern, eröffnet faszinierende Möglichkeiten in Bereichen, in denen Wechselwirkungen an Ober- oder Grenzflächen eine Rolle spielen. Beispiele hierfür sind Systeme zur gezielten Übertragung und Freisetzung von Medikamenten, oberflächen- und grenzflächenaktive Stoffe, Nanoemulsionen, Vesikel, ultradünne Schichten, „Nanoklebebander“ etc. Die sich aus diesen Systemen ergebenden neuen Möglichkeiten für die Entwicklung organisch-chemischer Synthesestrategien werden an anderer Stelle diskutiert. Schließlich führt die Entdeckung einer zweifachen, gegabelten Bindungsstelle für Wasserstoffbrücken an einer Amidgruppe zu neuen Wegen im Design synthetischer Rezeptoren für Aminosäuren und Peptide. Dieses Ergebnis erinnert aber auch daran, daß, obwohl Wasserstoffbrücken als die am besten verstandenen supramolekularen Wechselwirkungen gelten, die Regeln für ihre geometrischen Voraussetzungen derzeit noch sehr lückenhaft sind.

Experimentelles

4: Zu einer gerührten Suspension des Diols **1** (0.451 g, 1.2 mmol) in Toluol (30 mL) wurde Bis(tributylzinn)oxid (0.715 g, 1.2 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde 20 min unter Rückfluß erhitzt, wobei das entstehende Wasser durch azeotrope Destillation in einem Wasserabscheider entfernt wurde. Nach dem Abkühlen der klaren Lösung wurde das Toluol unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Nach dem Trocknen (2 h, Vakuum) wurde **4** als beige Masse (1.14 g, 100%) erhalten und sofort weiterverwendet.

Darstellung von **5**, **2** und **3**: Lösungen von Decandisäuredichlorid (0.32 g, 1.34 mmol) in wasserfreiem [20] CHCl_3 (10 mL) und **4** in wasserfreiem [29] CHCl_3 (20 mL) wurden gleichzeitig mit Spritzenpumpen während 2 h bei Raumtemperatur unter Argon in eine gerührte Lösung von Triethylamin (0.35 mL, 2.53 mmol) in wasserfreiem [29] CHCl_3 (100 mL) eingebracht. Nach 24 h wurden das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat nacheinander mit 0.1 M HCl (50 mL), destilliertem Wasser ($3 \times 50\text{ mL}$), 10proz. wäßriger Kaliumfluoridlösung (50 mL) und wieder destilliertem Wasser ($3 \times 50\text{ mL}$) gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des verbleibenden Feststoffs auf Kieselgel ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 98/2) ergab als erste Fraktion das

[2]Catenan **5** (0.117 g, 18%). Schmp. 309 °C; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ (bs, 16 H, H-*j*, *k*), 1.75 (bs, 8 H, H-*i*), 2.58 (t, $J = 6\text{ Hz}$, 8 H, H-*h*), 4.05 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 8 H, H-*e*), 6.45 (AA', $J = 8\text{ Hz}$, 8 H, H-*g*), 6.85 (BB', $J = 8\text{ Hz}$, 8 H, H-*f*), 7.4 (t, $J = 8\text{ Hz}$, 2 H, H-*c*), 7.85 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 4 H, H-*b*), 8.10 (bt, 4 H, H-*d*), 8.30 (s, 2 H, H-*a*); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.47$ (C-*k*), 28.12 (C-*j*), 29.03 (C-*i*), 33.86 (C-*h*), 43.82 (C-*e*), 120.92, 127.46, 127.62, 130.06, 130.12 (C-*a*, b, c, f, g), 134.95, 135.59 (quart. C), 149.48 (C-OCO), 166.87 (CONH) und 172.74 (OC=O); FAB-MS: m/z 1085 ($M + \text{H}$), 565 ($M/2 + \text{Na}$), 543 ($M/2 + \text{H}$); Anal. ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{12}$: C 70.8, H 6.3, N 5.2; gef. C 70.5, H 6.3, N 4.9.

Die zweite Fraktion wurde als der (1+1)-Makrocyclus **2** (0.124 g, 19%) identifiziert: Schmp. 262–263 °C; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) [22]: $\delta = 1.40$ (bs, 8 H, H-*j*, *k*), 1.78 (bs, 4 H, H-*i*), 2.60 (t, $J = 6\text{ Hz}$, 4 H, H-*h*), 4.60 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 4 H, H-*e*), 6.50 (bt, 2 H, H-*d*), 7.00 (AA', $J = 8\text{ Hz}$, 4 H, H-*g*), 7.35 (BB', $J = 8\text{ Hz}$, 4 H, H-*f*), 7.55 (t, $J = 8\text{ Hz}$, 1 H, H-*c*), 7.80 (s, 1 H, H-*a*), 8.05 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 2 H, H-*b*); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.90$ (C-*k*), 28.44 (C-*j*), 29.25 (C-*i*), 34.01 (C-*h*), 43.88 (C-*e*), 122.01, 123.68, 129.46, 129.52, 130.89 (C-*a*, b, c, f, g), 134.69, 135.30 (quart. C), 150.25 (C-OCO), 166.59 (CONH), 172.29 (OC=O); FAB-MS: m/z 565 ($M + \text{Na}$), 543 ($M + \text{H}$); Anal. ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$: C 70.8, H 6.3, N 5.2; gef. C 70.5, H 6.0, N 5.1.

Die dritte Fraktion enthielt den (2+2)-Makrocyclus **3** (0.091 g, 14%): Schmp. 301–303 °C; ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.40$ (bs, 16 H, H-*j*, *k*), 1.85 (bs, 8 H, H-*i*), 2.65 (t, $J = 6\text{ Hz}$, 8 H, H-*h*), 4.56 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 8 H, H-*e*), 7.17 (AA', $J = 8\text{ Hz}$, 8 H, H-*g*), 7.43 (BB', $J = 8\text{ Hz}$, 8 H, H-*f*), 7.65 (t, $J = 8\text{ Hz}$, 2 H, H-*c*), 8.00 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 4 H, H-*b*), 8.39 (s, 2 H, H-*a*), 9.06 (bt, 4 H, H-*d*); ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 28.304$ (C-*k*), 32.436 (C-*j*), 32.573 (C-*i*), 37.691 (C-*h*), 46.243 (C-*e*), 125.666, 130.248, 132.468, 132.550, 134.014 (C-*a*, b, c, f, g), 138.561, 141.085 (quart. C), 153.325 (C-OCO), 169.879 (CONH), 175.955 (OC=O); FAB-MS: m/z 1107 ($M + \text{Na}$), 1085 ($M + \text{H}$); Anal. ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{12}$: C 70.8, H 6.3, N 5.2; gef. C 70.3, H 5.9, N 5.1.

Eingegangen am 7. September 1995 [Z 8373]

Stichworte: Amphiphile · Catenane · Isomerie · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

- [1] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry: Characterizations and Applications of Micelles, Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host Guest Systems, and Polyions*, Wiley, Chichester, 1982.
- [2] V. Degiorgio, M. Corti, *Physics of Amphiphiles – Micelles, Vesicles and Microemulsions*, North-Holland, New York, 1983.
- [3] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1980.
- [4] E. H. Lucassen-Reynders, *Anionic Surfactants, Physical Chemistry of Surfactant Action (Surfactant Sci. Ser.*, 1981, 11).
- [5] *Liposomes: From Physical Structure to Therapeutic Applications* (Hrsg.: G. C. Knight, Elsevier, Amsterdam, 1981).
- [6] *Liposome Technology* (Hrsg.: G. Gregoriadis), CRC, Boca Raton, FL, 1984.
- [7] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, 1971.
- [8] J.-F. Nierengarten, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 375–376.
- [9] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Córdova, L. A. Godínez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 1271–1293.
- [10] C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5303–5311.
- [11] F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1619–1622.
- [12] M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 1163–1165.
- [13] M. Momenteau, F. Le Bras, B. Loock, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 3289–3292.
- [14] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature (London)* 1994, 367, 720–723.
- [15] Nach der ursprünglich von Cram aufgestellten Definition ist ein Wirt ein Molekül mit konvergenten Bindungsstellen; Gastmoleküle haben divergente Bindungsstellen: E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 2564.
- [16] A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1324–1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1209–1212.
- [17] A. G. Johnston, D. A. Leigh, L. Nezhat, J. P. Smart, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1327–1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1212–1216.
- [18] S. David, S. Hanessian, *Tetrahedron* 1985, 41, 643. Neuere Beispiele und Versuchsvorschriften aus unseren Arbeiten: A. Glen, D. A. Leigh, R. P. Martin, J. P. Smart, A. M. Truscott, *Carbohydr. Res.* 1993, 248, 365–369; D. A. Leigh, R. P. Martin, J. P. Smart, A. M. Truscott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1373–1374; S. David, *Chemtracts: Org. Chem.* 1993, 6, 315–319.

- [19] Die Notwendigkeit, Triethylamin zuzusetzen, erscheint zunächst verwunderlich und wurde zufällig entdeckt. Die Reaktion findet in Abwesenheit des Amins nicht statt! Das Stannyloxyderivat **4** ist weniger reaktiv als die Stannyloxyderivate, die routinemäßig zusammen mit Säurechloriden in der Kohlenhydratchemie verwendet werden. Es mag daher die Rolle des Triethylamins sein, das Stannyloxyderivat entweder direkt durch nucleophilen Angriff am Zinn oder indirekt durch die Freisetzung des stannophilischen Chlorid-Ions aus dem Säurechlorid zu aktivieren.
- [20] S. Ottens-Hildebrandt, M. Nieger, K. Rissanen, J. Rouvinen, S. Meier, G. Harder, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 777–778.
- [21] H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 809–810.
- [22] Die ^1H -NMR-Spektren des Makrocyclus **2** sind in CDCl_3 (aber nicht in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) wegen Selbstaggregation ($K_s = 0.1 \text{ M}^{-1}$) leicht konzentrationsabhängig. Die Verschiebungen aller nicht-amidischen Wasserstoffatome sind jedoch sehr klein ($\Delta\delta < 0.02$). Alle hier diskutierten NMR-Spektren wurden bei einer Konzentration von 5 mM aufgenommen.
- [23] Ein weniger klares, jedoch gleichermaßen faszinierendes Beispiel für lösungsmittelabhängige Translationsisomerie tritt bei einem von Stoddart et al. beschriebenen Catenan auf und wird auf Ionensolvatationseffekte zurückgeführt: P. R. Ashton, M. Blower, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, R. Ballardini, M. Ciano, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, C. H. McLean, *New J. Chem.* **1993**, 17, 689.
- [24] I. O. Sutherland, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **1971**, 4, 71.
- [25] Wegen der Symmetrie der Konformation **II** wurde die Rotationsfrequenz in $[\text{D}_2]\text{DMF}$ aus der Verbreiterung der Protonensignale beim Durchgang durch den Catenanhohlraum und nicht über die Koaleszenzmethode bestimmt.
- [26] Kristalldaten von **5**: $\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{O}_{12}\text{N}_2$, $M = 1085.26$, ein klarer Kristallblock der Abmessungen $0.6 \times 0.6 \times 0.58 \text{ mm}$ wurde in Epoxidharz auf eine Glasfaser montiert, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1$, $a = 14.722(2)$, $b = 20.447(2)$, $c = 20.056(3) \text{ \AA}$, $\beta = 105.17(1)$, $V = 5826(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.24 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; 9358 gemessene Reflexe, 5720 mit $I > 3\sigma$ (*I*). Rigaku-AFC7S-Diffraktometer, $2\theta_{\text{max.}} = 120.2^\circ$, $\text{Cu}_\text{K}\alpha$ -Strahlung, $T = 293.2 \text{ K}$. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte sowie für Absorption mit DIFABS [27] korrigiert ($\mu = 6.6 \text{ cm}^{-1}$, min. max Durchlässigkeit 0.60–1.00). Die Struktur wurde mit 286 Variablen (Reflex, Parameter-Verhältnis 20.0) gelöst und verfeinert (TEXSAN [28]). Der Kristall zerfiel während der Messung bei 19.3%; ein linearer Korrekturfaktor wurde verwendet, um dem Rechnung zu tragen. Im mittleren Bereich der Alkylketten und an O65 und O66 traten leichte Fehlordnungen auf, die nicht immer in diskrete Partialbesetzungen durch Kohlenstoff- oder Sauerstoffatome aufgespalten werden konnten. Alle sechsgliedrigen Ringe wurden als starre, isotrope Körper mit gemeinsamem *B*-Faktor verfeinert. Alle anderen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in idealisierten Geometrien platziert. Alle an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus der ΔF -Karte lokalisiert und mit verfeinert. Die Fehlordnung im Bereich der Alkylketten und der Zerfall des Kristalls führen zu einem relativ hohen *R*-Wert von $R = 0.197$ und $R_s = 0.210$ (verfeinert gegen $|F|$) mit einer Restelektronendichte von 0.77 e\AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [27] N. Walker, N. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158.
- [28] TeXsan: Crystal Structure Analysis Package, 1985. Molecular Structure Corporation, 3200A Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381 (USA).
- [29] Mit 1-Penten, nicht Ethanol stabilisiert, siehe [16].

Synthese und Struktur des ersten Cyclopentadienyl(halogeno)metall(vi)-Komplexes der Chromtriade – $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WF}_5]^{**}$

Katrin Köhler, Axel Herzog, Alexander Steiner und Herbert W. Roesky*

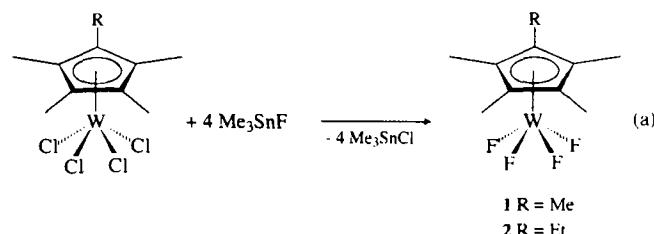
Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung von Übergangsmetall-Komplexen mit einem Cyclopentadienyl- und Halogenoliganden ist von großem Interesse, da diese Verbindungen als gut zugängliche Ausgangsmaterialien in der Synthese einer Vielzahl von Organometall-Verbindungen mit Metallen sowohl in niedrigen als auch in hohen Oxidationsstufen eingesetzt werden können^[1]. Seit der Entdeckung der Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Metallchloride $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_4]$ ^[2] und $[\text{Cp}^*\text{WCl}_4]$ ^[3] ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) konnten viele Monocyclopentadienyl-Verbindungen von Molybdän und Wolfram hergestellt werden, in denen die Metallatome in den formalen Oxidationsstufen +III und +V vorliegen. Erst kürzlich gelang die Synthese von Verbindungen mit Molybdän in der bisher wenig beachteten Oxidationsstufe +IV^[4–6].

Wir berichten nun über die Synthesen der ersten fluorierten Pentamethylcyclopentadienyl-Wolframkomplexe $[\text{Cp}^*\text{WF}_4]$ **1**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{WF}_4]$ **2**, $[\text{Cp}^*\text{WF}_4(\text{thf})]$ **3** und $[\text{Cp}^*\text{WF}_5]$ **4** sowie über die Struktur des Wolfram(vi)-Fluorids im Kristall.

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Cyclopentadienyl-(fluoro)-Übergangsmetallkomplexen konnten wir zeigen, daß die Verwendung von Trimethylzinnfluorid^[7] als metathetisch wirkendes Fluorierungsmittel sowohl die Herstellung von Organometallfluoriden der 4. Gruppe $[\text{Cp}^*\text{MF}_3]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) als auch die Synthese von Hauptgruppenelementfluoriden wie PF_3 oder SOF_2 ermöglicht^[8]. Hier kann nun gezeigt werden, daß durch den Einsatz dieses Fluorierungsmittels auch die Synthese von völlig neuen Cyclopentadienylfluoriden der 6. Gruppe möglich ist.

Die Umsetzung der Tetrachloro-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{WCl}_4]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) mit Trimethylzinnfluorid im Molverhältnis 1:4 führt zu den Fluoriden $[\text{Cp}^*\text{WF}_4]$ **1** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{WF}_4]$ **2** [Gl. (a)]. Das bei den Reaktionen entstehende Trimethylzinnchlorid kann durch Sublimation im Vakuum leicht von den Produkten abgetrennt und mit wässriger KF-Lösung erneut in das entsprechende Me_3SnF überführt werden. Beide Verbindungen **1** und **2** fallen bei der Reaktion als beige Feststoffe mit einem Schmelzpunkt oberhalb 300 °C an.



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. K. Köhler, Dr. A. Herzog, Dr. A. Steiner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551, 39-3373

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert. Dr. D. Marhs, MPI für Biophysikalische Chemie, Göttingen, danken wir für die Aufnahme der ESR-Spektren.