

- [6] J. E. Lyons, P. E. Ellis, H. K. Myers, *J. Catal.* **1995**, *155*, 59; F. Minisci, F. Fontana, S. Araneo, F. Recupero, S. Banfi, S. Quici, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 226; J. T. Groves, S. B. Ungashe, *ibid.* **1990**, *112*, 7796.
- [7] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- [8] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [9] E. A. Ganja, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1991**, *10*, 270.
- [10] M. Gouterman in *The Porphyrins*, Vol. 3 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 1.
- [11] Strukturanalyse und physikalische Daten von $[(\eta^6\text{-cymol})\text{Ru}(\eta^5\text{-Ni(OEP)})]\text{-}[\text{BF}_3]_2 \cdot 0.5 \text{ THF}$: $C_{48}\text{H}_{62}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{NiO}_{0.5}\text{Ru}$. Kristalle aus THF/Hexan. $M_r = 1036.42$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 13.413(3)$ Å, $b = 17.017(3)$ Å, $c = 22.516(5)$ Å, $\beta = 101.93(3)$ °; $V = 5028(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.369 \text{ Mgm}^{-3}$, $F(000) = 2144$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 247(2)$ K, $\mu_{\text{Mössb.}} = 0.741 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.1 \times 0.1$ mm 3 . Siemens-Diffraktometer 6415 Reflexe, davon 5392 unabhängig, minimale/maximale Restelektronendichte $0.806/-0.549 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $R1(F > 2\sigma(F)) = 0.072$, $wR2 = 0.1703$ (Endwert) mit $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2))^0.5$. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL Version 5.03) und Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 . H-Atome wurden als „riding“ behandelt. Die nichtkoordinierenden THF-Molekül wurden mit halber Besetzungszahl verfeinert. Dies wurde auf Grundlage der thermischen Auslenkungsparameter und in Übereinstimmung mit der mikroanalytischen Analyse gewählt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-53“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1 EZ (Telefax Int. + 1223/336 033; E-mail: tched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [12] F. Kvietok, V. Allured, M. Rakowski, DuBois, *Organometallics* **1994**, *13*, 60.
- [13] E. F. Meyer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2162.
- [14] D. L. Cullen, E. F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2095.
- [15] T. D. Brennan, W. R. Scheidt, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3919.
- [16] J. L. Hoard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 18.
- [17] W. J. Kelly, W. E. Parthun, *Organometallics* **1992**, *11*, 4348; N. Kuhn, M. Kokkerling, S. Stubenrauch, D. Blaser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1368; K. J. Chase; R. F. Bryan, M. K. Woode, R. N. Grimes, *Organometallics* **1991**, *10*, 2631; N. Kuhn, A. Kuhn, E. M. Lampe, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 997; J. Zakrajewski, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, C17.
- [18] N. Barboy, J. Feitelson, *J. Chem. Phys.* **1984**, *88*, 1065.

Selbstaufbau eines zirkularen Doppelhelicates **

Bernold Hasenknopf, Jean-Marie Lehn*,
Boris O. Kneisel, Gerhard Baum und Dieter Fenske

Professor Guy Ourisson zum 70. Geburtstag gewidmet

Helicate – Metallkomplexe, die in Lösung und/oder im Kristall als Doppel-^[1–4] oder Dreifachhelix^[5–7] vorliegen – entstehen durch Selbstaufbau aus zwei bzw. drei Ligandensträngen und geeigneten Metallionen. Während die Doppelhelix der DNA durch die Verbindung von zwei komplementären Ketten von Nucleotiden durch Wasserstoffbrückenbindungen entsteht, bilden sich Helicate spontan durch Metallkoordination von linearen Liganden mit mehreren diskreten Bindungseinheiten. Dabei läuft, wenn man so will, ein Programm ab, bei dem die Metallionen gemäß dem Algorithmus ihrer Koordinationsgeometrie die Information, die im Aufbau und in den Wechselwir-

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, B. Hasenknopf
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur CNRS URA 422
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 33/3 68 41 10 20

B. O. Kneisel, G. Baum, Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

[**] Prof. Dr. A. Van Dorselaer und A. Dupont-Gervais danken wir für die Aufnahme der Elektrospray-Massenspektren und P. Maltsev für die NOESY-NMR-Spektren.

kungsmöglichkeiten des Liganden gespeichert ist, ablesen^[3]. So wurden homogene zweisträngige^[1, 3, 4] und dreisträngige^[5–7] Helicate aus Ketten von kovalent verknüpften 2,2'-Bipyridin(bpy)- oder 2,2':6,2"-Terpyridin(terpy)-Einheiten und tetraedrisch oder oktaedrisch koordinierenden Metallionen erhalten. Vor kurzem wurde ein heterogenes Doppelhelicat aus einem Tris-bpy- und einem Tris-terpy-Strang und fünffach koordinierenden Cu^{II} Ionen beschrieben^[8].

Die Doppelhelix der DNA liegt im allgemeinen als endlicher Faden vor, kann aber auch zu einem Ring geschlossen sein, wie es bei einigen Viren der Fall ist. Als Analogie wäre es von großem Interesse, Wege zur Darstellung von zirkularen Helicaten zu finden. Wir beschreiben hier den Selbstaufbau einer solchen supramolekularen Architektur. Der Ligand **L** und Eisen(II)-chlorid bilden spontan und quantitativ ein zirkuläres Helicat **cH** (Abb. 1), d. h. eine ringförmig geschlossene Doppelhelix. Sowohl ¹H-NMR- und Massenspektrum als auch das Ergebnis einer Kristallstrukturbestimmung beweisen diesen Aufbau.

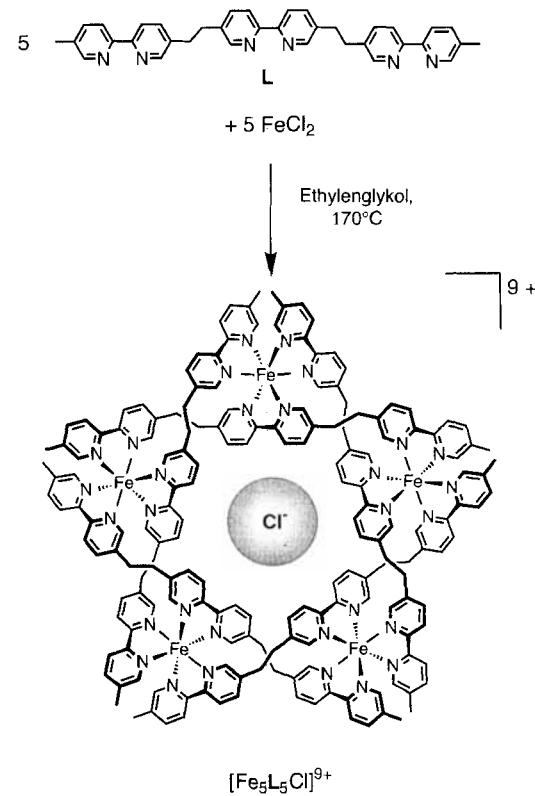


Abb. 1 Selbstaufbau des zirkulären Helicates $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$ aus fünf Tris-bpy-Ligandensträngen **L** und fünf Äquivalenten FeCl_2 .

Die Reaktion des Liganden **L**^[5] mit einer äquimolaren Menge FeCl_2 in Ethylen glykol bei 170 °C ergab eine klare, rote Lösung, so wie sie für einen Eisen-bpy-Komplex zu erwarten ist. Durch Zugabe von NH_4PF_6 wurde ein roter Feststoff gefällt, der abgetrennt und analysiert wurde. Das Absorptionspektrum im sichtbaren Bereich weist eine Bande bei 523 nm auf, die der Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Bande einer „ $\text{Fe}(\text{bpy})_3$ “-Einheit entspricht^[9]. Dies weist auf eine Komplexbildung von drei bpy-Einheiten je Eisen(II)-Ion hin. In Anbetracht der Struktur des Liganden **L** können diese drei bpy-Einheiten nicht dem gleichen Strang angehören; nach Molekülmodellen kann eine terminale und eine zentrale bpy-Einheit eines Stranges nicht dasselbe Fe^{II}-Ion binden. Ebenso führt die

Komplexierung der beiden terminalen bpy-Einheiten eines Stranges durch nur ein Fe^{II} -Ion zu einer Deformation der zentralen bpy-Einheit. Daher sollte jedes Fe^{II} -Ion je eine bpy-Einheit aus drei verschiedenen Liganden **L** binden.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die Methylgruppen und weist so auf eine chemisch äquivalente Umgebung aller Liganden im Fe^{II} -Komplex hin. Die CH_2 -Gruppen erscheinen als Singulett im freien Liganden und als Multiplett im Komplex. Diese Aufspaltung ist mit einer helixförmigen Struktur in Einklang, in der diese Protonen ein AA'BB'-System bilden. Der Anteil des Spektrums zeigt drei Singulets und sechs Doublets, die jeweils zwei Protonen entsprechen. Somit hat der Komplex eine zweizählige Symmetriearchse durch die C2-C2'-Bindung der zentralen bpy-Einheit. Die Signale der zu den Stickstoffatomen α -ständigen Protonen des zentralen und der terminalen bpy-Einheiten sind hochfeldverschoben im Vergleich zu den entsprechenden Signalen des freien Liganden. Dies zeigt, daß alle bpy-Einheiten des Liganden komplexiert sind. Die oktaedrische Anordnung der bpy-Einheiten um ein Metallion bringt diese Protonen in die Nähe des aromatischen Systems einer anderen bpy-Einheit am selben Metall und führt so zu der beobachteten Hochfeldverschiebung.

Alle Signale konnten zweifelsfrei durch eine Reihe von Entkopplungs- und Nuclear-Overhauser-Effekt(NOE)-Messungen zugeordnet werden. Die Ergebnisse der NOE-Messungen ermöglichen einen weiteren Einblick in die Struktur des Komplexes. Man findet Wechselwirkungen zwischen allen zu den Stickstoffatomen α -ständigen Protonen, die daher räumlich benachbart sein müssen. Dies ist nur dann möglich, wenn zentrale und terminale bpy-Einheiten an dasselbe Fe^{II} -Ion gebunden sind. Wegen der oben erwähnten eingeschränkten Flexibilität des Liganden **L** bedeutet dies, daß die zentrale bpy-Einheit eines Stranges und eine terminale bpy-Einheit eines anderen Stranges zusammengeführt werden. Damit alle Koordinationsstellen besetzt und offene Enden vermieden werden, muß der Komplex zu einem Ring geschlossen sein.

Das Elektrospray-Massenspektrum (ESI-MS) spricht für einen Komplex der Zusammensetzung $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}](\text{PF}_6)_9$. Die Signale von Kationen, die durch den sukzessiven Verlust von PF_6^- -Anionen entstehen – von $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}](\text{PF}_6)_7^{2+}$ bis zu $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}](\text{PF}_6)_2^{7+}$ –, werden beobachtet. Das Chlorid-Ion muß fest an den Komplex gebunden sein, da es in allen Fragmenten gefunden wird.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse^[10] wurden aus Nitromethan/Benzol erhalten. Die Strukturbestimmung bestätigt die übrigen Resultate (Abb. 2). Das Komplexkation besteht aus fünf Fe^{II} -Ionen, fünf Liganden **L** und einem Chlorid-Ion: $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$. Jedes Fe^{II} -Ion bindet in einem verzerrten Oktaeder drei bpy-Einheiten^[14] – zwei terminale und eine zentrale –, die zu drei verschiedenen Ligandensträngen gehören. Die Metallionen liegen fast in einer Ebene und bilden die Ecken eines Pentagons mit einer Kantenlänge (Fe-Fe-Abstand) von 8.4 Å. Benachbarte Fe^{II} -Ionen sind durch jeweils zwei sich überkreuzende Ligandenstränge **L** verbunden. Dies gibt der Struktur einen Drehsinn. Die Liganden winden sich helixförmig um die Verbindungsline zwischen den Fe^{II} -Ionen. Eine volle Umdrehung wird zwischen drei aufeinanderfolgenden Metallionen vollbracht. Der Drehsinn zwischen den Metallzentren im Komplex ist der gleiche in der ganzen Struktur.

Das $[\text{Fe}_5\text{L}_5]^{10+}$ -Kation kann als *zirkulare Doppelhelix* beschrieben werden. Dadurch entsteht ein Torus mit einem äußeren Durchmesser zwischen gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen von etwa 22 Å. Der Hohlraum hat einen Durchmesser von 1.75 Å und enthält ein Chlorid-Ion (Durchmesser 1.80 Å). Dieser enge Einschluß in einen Hohlraum mit zehn positiven La-

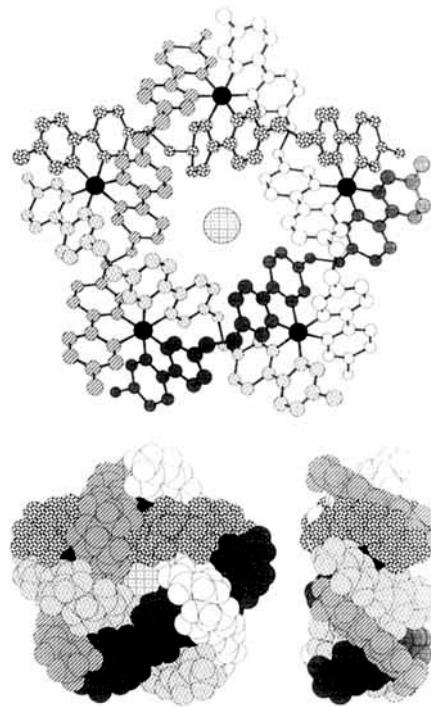


Abb. 2. Oben: Kugel-Stab-Darstellung der Struktur des zirkulären Helicates $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$ im Kristall des PF_6^- -Salzes. Unten: Kalottenmodell-Darstellung; links: Aufsicht, rechts: Seitenansicht. Die fünf Ligandenstränge **L** sind durch unterschiedliche Musterung hervorgehoben, die Fe^{II} -Zentren sind schwarz dargestellt.

dungen paßt zu der festen Bindung des Chlorid-Ions, wie es die Stabilität des Komplexes in bezug auf den Verlust von Cl^- im ESI-MS und in bezug auf den fehlenden Austausch in Gegenwart eines großen Überschusses anderer Anionen wie PF_6^- oder CF_3SO_3^- zeigt.

Die zirkuläre Doppelhelix wird als racemisches Gemisch erhalten. Die Elementarzelle enthält zwei Tori mit entgegengesetztem Drehsinn. Erste Versuche der chromatographischen Trennung (Sephadex-SP C-25, 40–120 µ, wäßrige Lösung von Natrium-(+)-tartratoantimonat als Laufmittel^[15]) ergaben zwei optisch aktive Fraktionen. Deren Spektren des Circular-dichroismus zeigen bei gleichen Wellenlängen Maxima mit jeweils entgegengesetztem Cotton-Effekt. Vollständige Trennung wurde bisher nicht erreicht.

Eine Reihe von mehrkernigen Komplexen weist eine ringförmige Anordnung der Metallzentren auf^[16], die auch kleine Atome oder Moleküle einschließen können^[17]. In diesen Strukturen überbrücken die Liganden zwei benachbarte Metallzentren. Die supramolekulare Architektur von $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$ weist einzigartige Merkmale auf. Die Ligandenstränge überbrücken jeweils drei Metallzentren und bilden dabei eine Doppelhelix, die ihrerseits zu einem Torus geschlossen ist. Das Komplexkation ist somit ein zirkuläres Helicat mit fünffacher Symmetrie ([5]eH) und damit ein Helicat-Analogon der zirkulären DNA.

Die Komplexierung des Liganden **L** mit Ni^{II} -Ionen führt ebenfalls zu einer Architektur mit oktaedrisch koordinierten Metallzentren^[15]. Allerdings wird in diesem Fall eine Dreifachhelix gebildet, bei der sich drei Ligandenstränge **L** um drei Ni^{II} -Ionen winden. Die Zusammensetzung $[\text{Ni}_3\text{L}_3]^{6+}$ wurde mit $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ und NiCl_2 unter exakt den gleichen Reaktionsbedingungen erhalten, die mit FeCl_2 zur Bildung des Torus führen. Somit ergeben zwei Metallionen, die beide vom gleichen Liganden oktaedrisch koordiniert werden, verschiedene supramolekulare Architekturen. Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß beide

Architekturen mit beiden Metallionen unter geeigneten Reaktionsbedingungen erhalten werden. Dabei bildet sich die Dreifachhelix zuerst und danach die zirkulare Struktur.

Darüber hinaus führt die Reaktion des Liganden **L** mit verschiedenen Eisensalzen zu verschiedenen Komplexen. Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ einen hexameren Komplex $[\text{Fe}_6\text{L}_6]^{12+}$ bildet, der ebenfalls eine zirkulare Struktur haben sollte. Der Selbstaufbau wird also nicht nur durch den Liganden und die Koordinationsgeometrie des Metallions bestimmt, sondern auch durch die Art des Anions. Dadurch eröffnen sich Wege zu einer Reihe von neuen Überkomplex-Architekturen. Auch der Torus selbst läßt sich weiter ausbauen. So führt beispielsweise die kovalente Verknüpfung der terminalen bpy-Einheiten zweier Ligandenstränge an jedem Fe^{II} -Ion zu einem Molekül mit der Topologie eines fünffachen Knotens^[18].

Die Erweiterung der bekannten linearen Doppel-^[1-4] und Dreifachhelicate^[5-7] durch die zirkulare Struktur $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$ ist ein Schritt vorwärts bei der Erforschung der sich entwickelnden Welt der Helicate. Die Resultate sind aber auch von großer Bedeutung für ein anderes aktuelles Forschungsgebiet, die kombinatorische Chemie. Die Bildung einer bestimmten Struktur in Abhängigkeit vom gebundenen Substrat, z.B. dem Chlorid-Ion in $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$ läßt sich als Folge eines Templateffekts durch das Substrat betrachten. Sie läßt sich aber auch – und das ist viel interessanter – als der spontane Zusammenschluß einer ausreichenden Anzahl von Bausteinen begreifen, bei der das resultierende Übermolekül dann ein bestimmtes Substrat binden kann. In anderen Worten bedeutet dieser Ansatz eine kombinatorische Bildung eines Rezeptors durch Selbstaufbau jener Anordnung aus einem Satz von (gleichen oder verschiedenen) Bausteinen, die das Substrat am besten bindet. So wird die pentamere, zirkulare Struktur $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]^{9+}$ aus all den möglichen Oligomeren ausgewählt^[19], wenn Chlorid-Ionen anwesend sind. Andere Strukturen können in der Gegenwart anderer Anionen entstehen.

Allgemein ausgedrückt läuft ein solcher Selbstaufbau eines Multikomponenten-Rezeptors auf die Bildung/Auswahl aus einer *virtuellen kombinatorischen Bibliothek* hinaus. In dieser Bibliothek können Kombinationen aller Zahlen und Arten der vorliegenden Bausteine realisiert werden. Aus diesem Satz von Möglichkeiten wird im Prozeß des Selbstaufbaus die Kombination von Bausteinen durchgeführt, die zum besten supramolekularen Rezeptor für das gegebene Substrat führt. Dieses Konzept der *virtuellen kombinatorischen Bibliothek* wird zur Zeit aktiv weiterentwickelt^[21].

Experimentelles

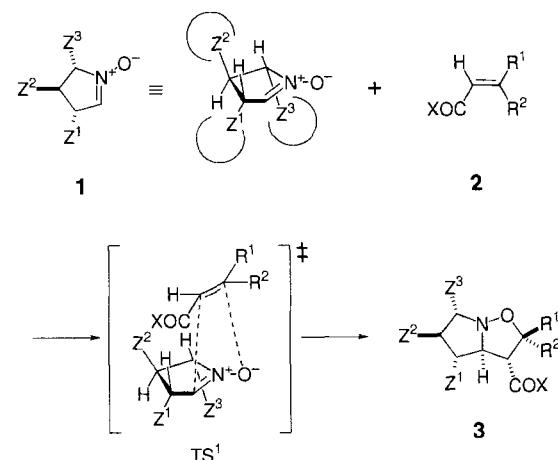
Tris-bpy **L** (67 mg, 0.12 mmol) und Eisen(II)-chlorid ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 24 mg, 0.12 mmol) wurden in Ethylenglykol (10 mL) unter Argon gemischt. Die rote Suspension wurde ca. 15 h auf 170–180 °C erhitzt. Es bildet sich eine dunkelrote Lösung. Nach Erkalten auf Raumtemperatur gab man eine wässrige Lösung von NH_4PF_6 (ca. 1 g in 40 mL) zu. Ein roter gelatinöser Feststoff bildete sich, der durch Zentrifugieren isoliert und danach mit Methanol/Ether gewaschen wurde. Nach Trocknen im Exsikkator erhielt man 104 mg eines roten Puders. Dünnschichtchromatographie: Al_2O_3 , $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (5% NH_4PF_6), $R_f = 0.8$; SiO_2 , $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{KNO}_3$ (gesättigte wässrige Lösung) 5:4:1, $R_f = 0.3$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS): $\delta = 2.21$ (s, 6 H; CH_3), 2.6–3.0 (m, 8 H; CH_2), 6.47 (s, 2 H; 6_A), 6.57 (s, 2 H; 6_B), 7.23 (s, 2 H; $\text{6}_A'$), 7.52 (br d, 4 H; $\text{4}_A + \text{4}_B$), 8.08 (d, 7.2 Hz, 2 H; $\text{4}_A'$), 8.25 (d, 8.3 Hz, 2 H; 3_A), 8.47 (d, 8.3 Hz, 2 H; $\text{3}_A'$), 10.02 (d, 8.3 Hz, 2 H; 3_B); A = terminale bpy-Einheiten, B = zentrale bpy-Einheiten. ESI-MS: m/z : 2034.24 $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}] (\text{PF}_6)_2^{2+}$, 1308.73 $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}] (\text{PF}_6)_4^{4+}$, 945.15 $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}] (\text{PF}_6)_3^{4+}$, 726.98 $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}] (\text{PF}_6)_4^{5+}$, 581.54 $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}] (\text{PF}_6)_6^{6+}$, 477.52 $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}] (\text{PF}_6)_2^{7+}$. IR (KBr): $\nu = 3406$ (br), 3032 (m), 1602 (m), 1477 (s), 1401 (m), 1247 (m), 1041 (m), 840 (vs), 732 (m), 558 (s) cm^{-1} . UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (ϵ_{max}): 523 (3.80×10^4), 313 (2.37×10^5), 269 (1.36×10^4), 257 nm ($1.38 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Korrekte C, H, N-Analyse.

Eingegangen am 1. März 1996 [Z 8887]

Stichworte: Eisenverbindungen · Helicate · Supramolekulare Chemie

- [1] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565.
- [2] E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 67; K. T. Potts, M. Keshavarz-K, F. S. Tham, H. D. Abruna, C. R. Arana, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4422, 4436; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [4] J. D. Crane, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 649.
- [5] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703.
- [6] L. J. Charbonnière, G. Bernardinelli, C. Piguet, A. M. Sargeson, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1419; K. T. Potts, C. P. Horwitz, A. Fessak, M. Keshavarz-K, K. E. Nash, P. J. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10444; C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, C. G. Bochet, P. Froidevaux, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 83; E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996.
- [7] D. Zurita, P. Baret, J.-L. Pierre, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1143.
- [8] B. Hasenkopf, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 1397.
- [9] F. W. Cagle, G. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1860.
- [10] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Fe}_5\text{L}_5\text{Cl}]_2(\text{PF}_6)_{17.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot 40.5\text{H}_2\text{O}$: Diffraktometer und Messung: STOE IPDS (–80 °C), graphitmonochromatisierte MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 38.918(8)$, $b = 27.036(5)$, $c = 52.492(11) \text{ \AA}$, $\beta = 97.42(3)^\circ$, $V = 54769(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\mu = 0.417 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 20212$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.208 \text{ Mg m}^{-3}$, $M_r = 19914.16$, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$. Strukturbestimmung und Verfeinerung: Primärstrukturbestimmung durch Direkte Methoden (SHELXS-92) [11a]. Anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome (SHELXL-93) [11b] durch R_{free} -Tests [12]. Ausgehend von berechneten Positionen wurde für die H-Atome ein Reitermodell verwendet. Für Nitromethan und Wasser wurden keine H-Atompositionen berechnet. 162803 gemessene Reflexe, 69755 unabhängige $[R(\text{int}) = 0.0874]$, von denen 42481 innerhalb einer Auflösungsbreite von $8.00 \geq d \geq 1.06 \text{ \AA}$ in der Verfeinerung von 6004 Parametern verwendet wurden unter Berücksichtigung von 126032 Einschränkungen, die im folgenden beschrieben sind: 1) Liganden **L**: planare aromatische Systeme und Koordinationssphären um jede 1- und 4-Position der Pyridylringe; kombinierte 1,2/1,3-Abstandsbeschränkungen für chemisch äquivalente Abstände innerhalb der bpy-Einheiten, unter Beibehaltung der freien Drehbarkeit zwischen den aromatischen Systemen; Bindungssteifigkeit- und Ähnlichkeitseinschränkungen für die anisotropen Auslenkungsparameter. 2) PF_6^- -Anionen: kombinierte 1,2/1,3-Abstandsbeschränkungen für chemisch äquivalente Abstände; zusätzliche Anpassung der $\text{P} \cdots \text{F}$ - und $\text{F} \cdots \text{F}$ -Abstände an die jeweiligen Zielwerte 1.60 und 2.24 \AA (e.s.d. 0.03 \AA); Bindungssteifigkeit- und Ähnlichkeitseinschränkungen für die anisotropen Auslenkungsparameter. Einschränkungen wurden für die anisotropen Auslenkungsparameter von gegenüberliegenden Fluorpositionen angewendet. Die meisten Anionen zeigen bis zu dreifache örtliche Fehlordnung, die nicht immer vollständig gelöst und dargestellt werden konnte. 3) "Freie" Chlorid-Ionen: Die anisotropen Auslenkungsparameter wurden eingeschränkt, um in etwa isotrop zu sein (e.s.d. 0.10 \AA). Zwei Positionen wurden als viertelbesetzt behandelt. "Anti-bumping"-Einschränkungen wurden angewendet, um nahe Kontakte zwischen isolierten Ionen und anderen Molekülen zu vermeiden. 4) Nitromethan: Planare Koordinationssphären um die Stickstoffatome; kombinierte 1,2/1,3-Abstandsbeschränkungen für chemisch äquivalente Abstände; zusätzliche Anpassung der N-C-, N-O- und O-O-Abstände an die jeweiligen Zielwerte von 1.55, 1.20 und 2.16 \AA (e.s.d. 0.03 \AA). Bindungssteifigkeit-, Ähnlichkeit- und isotrope Einschränkungen für die anisotropen Auslenkungsparameter. Einige Lösungsmittelmoleküle zeigen zweifache örtliche Fehlordnung, die gelöst werden konnte. 5) Wasser: Die anisotropen Auslenkungsparameter wurden eingeschränkt, um in etwa isotrop zu sein (e.s.d. 0.10 \AA). Einige Wasserpositionen wurden als halbbesetzt angenommen, die meisten als vollbesetzt. "Anti-bumping"-Einschränkungen wurden angewendet, um nahe Kontakte zwischen isolierten Molekülen zu vermeiden, und "Babinets Prinzip" wurde verwendet, um diffuses Wasser darzustellen [13]. – Die Struktur wurde gegen F^2 verfeinert (Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei voller Matrix) mit einer Gewichtung $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (0.3526 P^2 + 207.5267 P)$, mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $R_1 = 0.1552$ ($F > 4\sigma^2$) [$R_1 = 0.2298$ (alle Daten)] und $wR_2 = 0.5332$ (alle Daten), $\text{GooF}(F^2) = S = 1.058$, $\text{max.}/\text{min. Restelektronendichte: } +1.132/-0.981 \text{ e \AA}^{-3}$ ($R_1 = \sum |F_o| - |F_c|/|\sum F_o|$, $wR_2 = [\sum w(F_o^2 + F_c^2)^2/|\sum wF_o^2|]^{1/2}$, $\text{GooF} = S = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2/(n-p)]\}^{1/2}$, mit $n = \text{Zahl der Reflexe}$ und $p = \text{Zahl der Parameter}$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als "supplementary publication no. CCDC-179-46" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

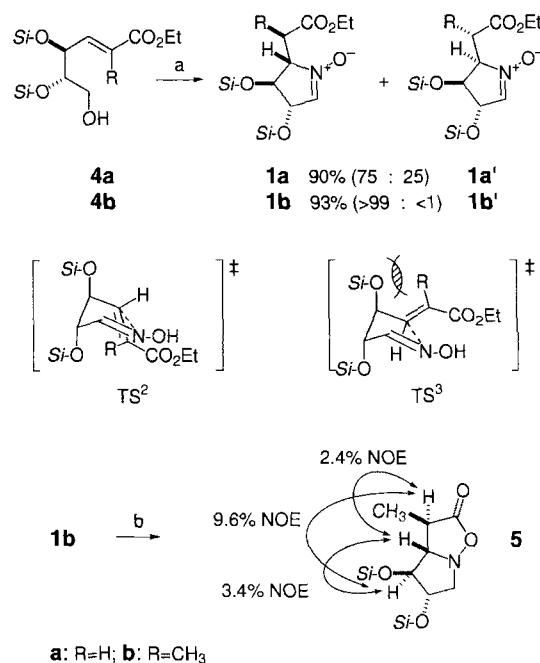
- [11] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.
- [12] A. T. Brünger, *Nature* **1992**, *355*, 472.
- [13] R. Langridge, D. A. Marvin, W. E. Seeds, H. R. Wilson, C. P. Hooper, M. H. F. Wilkins, L. D. Hamilton, *J. Mol. Biol.* **1960**, *2*, 38; H. Driessen, M. I. J. Haneef, G. W. Harris, B. Howlin, G. Khan, D. C. Mos, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 510.
- [14] Die Koordinationsgeometrie entspricht der von $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (N-Fe-N-Winkel von etwa 80° , N-Fe-Abstände von etwa 1.96 \AA). Siehe z. B.: M. E. Garcia Posse, M. A. Juri, P. J. Aymonino, O. E. Piro, H. A. Negri, E. E. Castellano, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 948.
- [15] Y. Yoshikawa, K. Yamasaki, *Coord. Chem. Rev.* **1979**, *28*, 205.
- [16] Siehe z. B.: S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1304; O. Poncet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, R. Astier, *ibid.* **1989**, 1846; K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaeftymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823; P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *ibid.* **1995**, *117*, 6273.
- [17] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *11*, 59; H. Barrow, D. A. Brown, N. W. Alecock, H. J. Clase, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1231; R. N. Grimes, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1289. A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, *ibid.* **1995**, *107*, 511 bzw. **1995**, *34*, 467.
- [18] N. van Gulick, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 619.
- [19] Diese Auswahl steht in Verbindung mit dem zuvor beschriebenen Selbsterkennungsprozeß, bei dem spezifische Liganden bevorzugt in eine gegebene anorganische Überstruktur eingebaut werden [20].
- [20] J.-M. Lehn, R. Krämer, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394.
- [21] D. P. Funeriu, B. Hasenknopf, Y. Huc, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.



Schema 1. Nitron-Dipolarophil-Anordnung im Übergangszustand TS^1 der Reaktion von **1** mit **2** zu **3**.

sultierte bei den Umsetzungen von **1** mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen **2** eine fast perfekte Diskriminierung der π -Flächen von **1** und von **2**, so daß ausschließlich die Cycloaddukte **3** entstanden.

Das cyclische Nitron **1b**, das die oben genannten stereochemischen Ansprüche erfüllt, wurde durch Umsetzung des aus **4b**^[13] erhaltenen Formylenoats mit Hydroxylaminhydrochlorid und Triethylamin hergestellt (> 99 % *de*, Schema 2). Die Reak-



Schema 2. Synthese und Charakterisierung cyclischer Nitrone **1**. a) 1. Swern-Oxidation. 2. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}/\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/25^\circ\text{C}$. b) $\text{H}_2/\text{Pd-C}$. *Si* = TBDMS (*tert*-Butyldimethylsilyl).

tion dürfte über das entsprechende Oximenoat als Zwischenstufe mit TS^2 als Übergangszustand verlaufen. Der zu **1b'** führende Übergangszustand TS^3 sollte in diesem Fall ausgeschlossen sein^[41]. Dagegen ergab das aus **4a** erhaltene Formylenoat ohne den α -Methylsubstituenten über TS^2 und TS^3 ein Gemisch aus **1a** und **1a'** (50 % *de*). Die Struktur von **1b** wurde spektroskopisch, insbesondere anhand von NOE-Messungen und massenspektrometrisch am Derivat **5** bestimmt^[51].

Synthese und asymmetrische [3 + 2]-Cycloadditionen chiraler, cyclischer Nitrone: ein neues System mit maximaler Flächenbevorzugung bei Nitron und Dipolarophil**

Teruhiko Ishikawa, Yoshiaki Tajima, Miyuki Fukui und Seiki Saito*

Die asymmetrische Synthese durch [3 + 2]-Cycloadditionen von chiralen Nitronen an Dipolarophile liefert drei benachbarte Stereozentren, von denen die endständigen einen Sauerstoff- bzw. einen Stickstoffsubstituenten tragen^[11]. Trotz der Bedeutung dieser Reaktion für die organische Synthese gibt es keine Methode, bei der gleichzeitig die Diastereoflächen des Nitrons und die Enantioflächen des Dipolarophils unterschieden werden^[22]. Mit einem cyclischen Nitron wie **1** könnte ein so hohes Maß an Stereokontrolle zu realisieren sein (Schema 1), wobei die drei Substituenten Z^1 , Z^2 und Z^3 von Bedeutung sein sollten. Da Z^1 und Z^3 auf derselben Seite des Rings liegen (konkaver Raum), wäre eine Annäherung des Dipolarophils **2** nur auf der konvexen Seite möglich. In diesem Fall würde Z^2 den kleinsten Substituenten in **2** (H-Atom) zwingen, die sterisch am stärksten gehinderte Position im Übergangszustand TS^1 einzunehmen. Die Synthese von **1** gelang uns durch intramolekulare Michael-Addition des entsprechenden Oximenoats, und tatsächlich re-

[*] Prof. Dr. S. Saito, Dr. T. Ishikawa, T. Tajima, M. Fukui
Department of Bioengineering Science, Faculty of Engineering
Okayama University
3-1-1, Tsushima-naka, Okayama 700 (Japan)
Telefax: Int. + 86/251-8209
E-mail: scsaito@cc.okayama-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur durch ein Grant in Aid for Scientific Research on Priority Areas (Nr. 07214221) gefördert. Wir danken dem SC-NMR-Labor der Okayama University für Hochfeld-NMR-Untersuchungen.