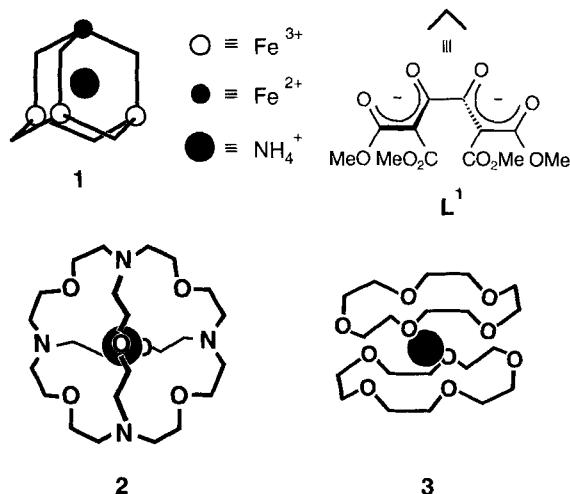


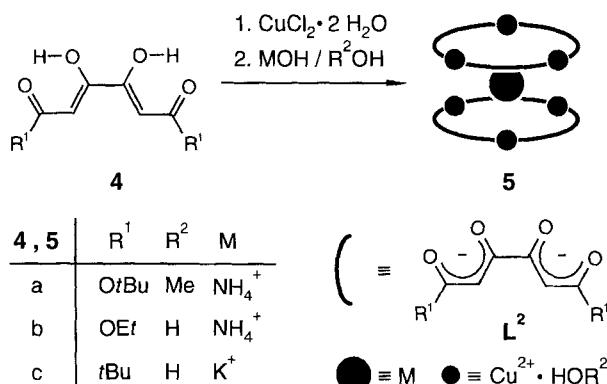
Der erste Metallakronenether-Sandwichkomplex**

Rolf W. Saalfrank*, Norbert Löw, Frank Hampel und Hans-Dietrich Stachel

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit dem Aufbau von Käfigverbindungen **1** [$\text{NH}_4 \subset \text{Fe}_4\text{L}_6^+$], die auf der Basis programmierter bis(zweizähniger) Liganden und geeigneter Metall-Ionen durch Selbstorganisation^[1, 2] entstehen. Übergeordnetes Merkmal der vierkernigen, adamantanoiden Endorezeptorkomplexe **1** ist ihre topologische Äquivalenz zu Cryptaten **2**^[2].



Prinzipiell sollten parallel zu Kronenethern, [2]-Cryptanden und [3]-Cryptanden^[3] die entsprechenden Metallakronenether [2]-Metallacryptanden und [3]-Metallacryptanden existieren^[4]. Wir waren daher davon überzeugt, daß es sich bei der für **1** und **2** gefundenen Analogie nicht nur um einen Spezialfall handelt und daß der Einsatz veränderter, maßgeschneiderter Liganden den Zugang zu weiteren Metallatopomeren ermöglichen sollte. Um diese Hypothese zu stützen, haben wir Ketipinsäurediester **4a**, **b**^[5] oder Tetraketon **4c**^[6] in Methanol mit Kupfer(II)-chlorid-Lösung und Ammoniakwasser bzw. Kalilauge umgesetzt und erhielten in einer Eintopfreaktion nach Aufarbeitung dunkelgrüne Mikrokristalle. Die Elementaranalysen und FAB-MS-Daten (FAB = Fast Atom Bombardment) lieferten erste Anhaltspunkte dafür, daß es sich dabei um durch Selbstorganisation entstandene Kupfer-Chelatkoplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{MOH}(\text{Cu}_3\text{L}_3^2)] \cdot 6\text{HOR}^2$, die Wirt-Gast-Verbindungen **5** handelt. Diese sind topologisch äquivalent zu den Kronenether-Sandwichkomplexen **3** (Beispiel: $\text{Kl}(\text{Benz}[15]\text{kron}-5)_2$)^[7]. Prinzipiell ist die Zusammensetzung



eines Coronats vom Durchmesser des Wirts abhängig. Bei Übereinstimmung von Ionenradius des Gastes und Größe des Ligandenhohlraums erhält man 1:1-Komplexe, bei zu großem Kationenradius können dagegen Sandwichkomplexe mit 2:1-Stöchiometrie entstehen.

Zur widerspruchsfreien Charakterisierung der Molekülstruktur der entstandenen Metallacoronate haben wir exemplarisch von Komplex **5a** $[\text{NH}_4\text{OH}(\text{Cu}_3\text{L}_3^2)] \cdot 6\text{HOMe}$ röntgenographisch eine Kristallstrukturanalyse angefertigt^[8]. Demnach liegt **5a** als Metallakronenether-Sandwichkomplex vor (Abb. 1).

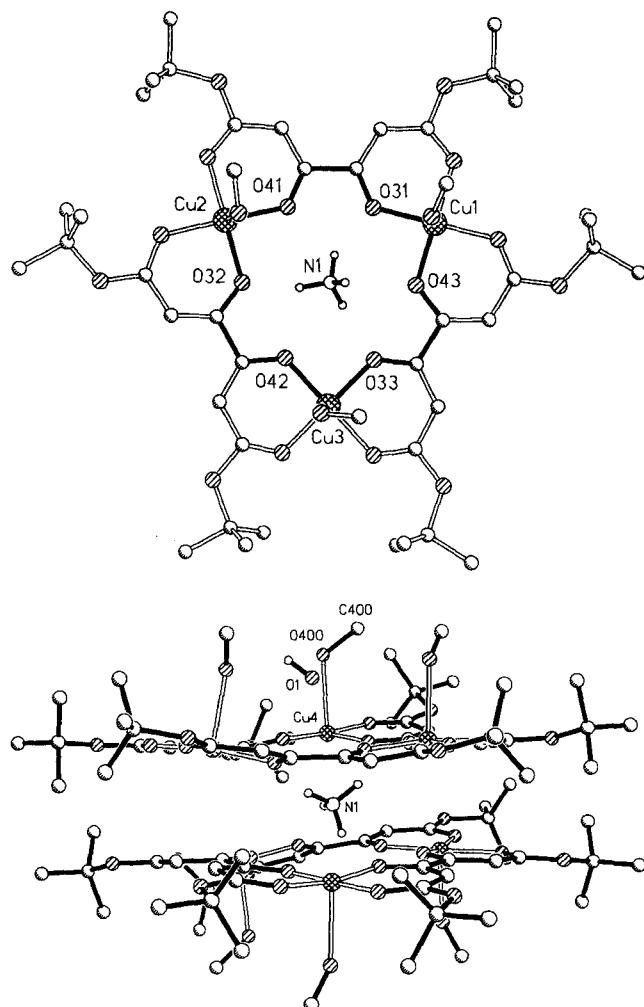


Abb. 1. Oben: Struktur einer 15gliedrigen Trimetallakrone-6 mit Ammonium von Sandwichkomplex **5a** im Kristall (Aufsicht: ohne H-Atome, O-Atome schraffiert, Cu-Atome kariert, C-Atome schattiert; N-Atom und Ammonium-H-Atome leer; ohne Gegenion). Unten: Struktur von **5a** (Seitenansicht mit Gegenion).

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. N. Löw, Dr. F. Hampel
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-6864

Prof. Dr. H.-D. Stachel
Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München

[**] Chelatkoplexe, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. K.-P. Zeller, Universität Tübingen, danken wir für die Aufnahme von FAB-Massenspektren. Teile dieser Arbeit entstanden während einer Lehrstuhlvertretung von R. W. S. an der Ludwig-Maximilians-Universität München. – 7. Mitteilung: R. W. Saalfrank, S. Trummer, H. Krautscheid, V. Schünemann, A. X. Trautwein, S. Hien, C. Stadler, J. Daub, *Angew. Chem.* 1996, 108, 2350–2352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2209–2210.

Das Kation von **5a** besteht aus zwei identischen, neutralen 15gliedrigen Trimetallakrone-6-Bausteinen, die um 60° gegeneinander verdreht sind. Die sandwichartige Verknüpfung der beiden Metallakronen K erfolgt über ein Ammonium-Ion im Zentrum ($\bar{d}_{K-K} = 375$ pm). Die Kupfer(II)-Ionen der Metallacoronanden befinden sich in den Ecken zweier gleichseitiger Dreiecke ($\bar{d}_{Cu-Cu} = 620$ pm). Die Kupferzentren werden entlang der Dreiecksseiten durch bis(zweizähnige) Ketipinsäuredi-*tert*-butylester-Dianionen L^2 ($H_2L^2 = \mathbf{4a}$) verbrückt. Jedes Kupfer(II)-Ion ist quadratisch-planar von vier Sauerstoffatomen umgeben. Koordination von Methanol führt zu einer tetragonal-pyramidalen Sauerstoffumgebung aller Kupferzentren. Gegenion des Kations von **5a**, $[NH_4(Cu_3L_3^2)]^+ \cdot 6HOMe$, ist ein Hydroxid-Ion, das an Methanol über eine Wasserstoffbrückenbindung gebunden ist^[9]. Vernachlässigt man die dadurch resultierende geringfügige Desymmetrisierung von **5a** und nimmt für das Ammonium-Ion Kugelsymmetrie an, so ergibt sich für das Kation $[NH_4(Cu_3L_3^2)]^+ \cdot 6HOMe$ die Molekülsymmetrie C_{6h} (Abb. 2).

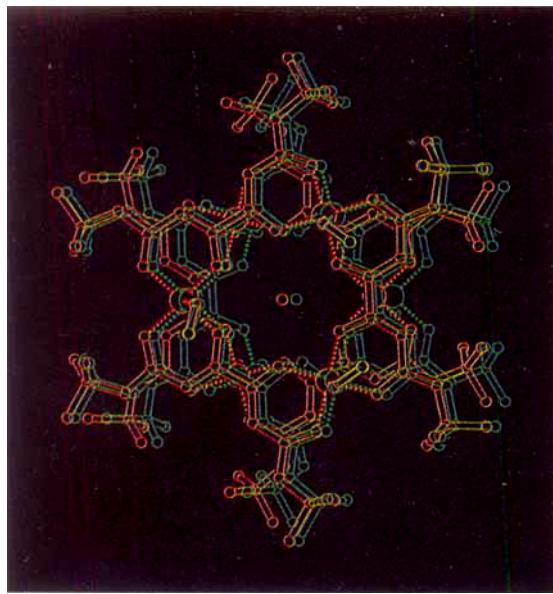


Abb. 2. Rot-Grün-Stereoansicht des Kations von **5a** (Aufsicht: ohne H-Atome).

Erste Versuche deuten darauf hin, daß bei den Metallakronenethern analog zu Kronenethern beim Einbau von Na^+ anstelle von K^+ ^[10] oder NH_4^+ 1:1-Metallacoronate der Zusammensetzung $\{[NaCu^ICl_2(Cu^{II}L_3^2)]_2\}$ entstehen.

Experimentelles

5: Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 171 mg (1.0 mmol) Kupfer(II)chlorid-Dihydrat und 1.0 mmol des entsprechenden Bis-1,3-dioxo-Ligan- den **4** in 100 mL Methanol tropft man 2 mL 12proz. Ammoniakwasser bzw. 2 mL 2 N Kalilauge, gibt zur vollständigen Ausfällung der Reaktionsprodukte 200 mL Wasser zu, sammelt die Niederschläge auf einer Fritte und trocknet im Ölumpenvakuum. Alle neu dargestellten Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen.

5a: Ausbeute: 265 mg (69%) dunkelgrüne Kristalle aus Methanol; Zers. ab 155 °C; IR ($CHBr_3$): $\tilde{\nu} = 3300$ cm⁻¹ (OH), 3200 (NH), 1602, (C=O), 1499 (C=C); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix = *m*-NBA): m/z (%): 2103 (100) [$NH_4^+ \subset Cu_3L_3^2 - 2H$].

5b: Ausbeute: 210 mg (67%) hellgrünes Pulver; Zers. ab 175 °C; IR ($CHBr_3$): $\tilde{\nu} = 3420$ cm⁻¹ (OH), 3190 (NH), 1600, (C=O), 1500 (C=C); FAB-MS (*m*-NBA): m/z (%): 1768 (48) [$NH_4^+ \subset Cu_3L_3^2$].

5c: Ausbeute: 153 mg (45%) grünes Pulver; Zers. ab 154 °C; IR ($CHBr_3$): $\tilde{\nu} = 3360$ cm⁻¹ (OH), 1565 (C=O), 1500 (C=C); FAB-MS (*m*-NBA): m/z (%): 1934 (10) [$K^+ \subset Cu_3L_3^2$], 986 (100) [$K^+ \subset Cu_3L_3^2$].

Stichworte: Kronenether · Kupferverbindungen · Metallakronenether · Sandwichkomplexe · Supramolekulare Chemie

- [1] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1243–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *ibid.* **1996**, *108*, 1987–1990 bzw. **1996**, *35*, 1838–1840; J.-M. Lehn, *ibid.* **1988**, *100*, 91–116 bzw. **1988**, *27*, 89–112; *ibid.* **1990**, *102*, 1347–1362 bzw. **1990**, *29*, 1304–1319; I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, O. Kocian, F. S. Mair, E. Pohl, P. R. Raithby, R. Snaith, N. Spencer, J. F. Stoddart, *ibid.* **1993**, *105*, 1254–1256 bzw. **1993**, *32*, 1182–1184; M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696–4698.
- [2] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851–853; R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reifs, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnerring, *ibid.* **1995**, *107*, 1085–1087 bzw. **1995**, *34*, 993–995; R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Müther, A. X. Trautwein, *ibid.* **1994**, *106*, 1697–1699 bzw. **1994**, *33*, 1621–1623; R. W. Saalfrank, A. Dresel, B. Hörmann, O. Struck, H. Maid, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *240*, 39–52.
- [3] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 17 ff.; G. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands in Monographs on Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. F. Stoddart), Black Bear Press, Cambridge, **1991**, S. 64 ff.; F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**, S. 45 ff.; „Crown-Type Compounds – An Introductory Overview“; E. Weber, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *98*, 1–41.
- [4] A. J. Blake, R. O. Gould, C. M. Grand, P. E. Y. Milne, D. Reed, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 208–210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 195–197; B. R. Gibney, D. P. Kessissoglou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4840–4849; D. P. Kessissoglou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1379–1391; M. S. Lah, B. R. Gibney, D. L. Tierney, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5857–5858.
- [5] H.-D. Stachel, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **1962**, *295*, 735–744; H.-D. Stachel, M. Jungkenn, C. Koser-Gnoss, H. Poschenrieder, J. Redlin, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 961–964.
- [6] J. L. Finar, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1205–1208.
- [7] P. R. Mallinson, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1972**, *2*, 1818–1823; A. J. Layton, P. R. Mallinson, D. G. Parsons, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 694–695.
- [8] **5a:** $C_{96}H_{140}Cu_6NO_{43}$, $M = 2314.43$. Kristallabmessungen: $0.30 \times 0.30 \times 0.2$ mm, triklin. Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1561.2(3)$, $b = 1874.8(4)$, $c = 2448.6(5)$ pm, $V = 6333(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 1.298$ g cm⁻³. Diffraktometer: Enraf-Nonius CAD4-MACH3. Strahlung: $MoK\alpha$, $\lambda = 0.7107$ pm, $T = 193(2)$ K. Graphit-Monochromator. Meßmethode: Omega/Theta-Scan; Meßbereich: $2.36^\circ \leq \theta \leq 22.48^\circ$; Ausschnitt des Reziproken-Gitters: $-16 \leq h \leq 16$, $-19 \leq k \leq 20$, $-26 \leq l \leq 0$. Zahl der gemessenen Reflexe: 16964; Zahl der unabhängigen Reflexe: 16496; Zahl der Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$: 6898. Linearer Absorptionskoeffizient: 1.070 mm⁻¹. Absorptionskorrektur: Ψ -Scans. Zahl der verfeinerten Parameter: 1355. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS 86) gelöst. 1355 Parameter wurden mit allen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL93 (G. M. Sheldrick, Göttingen, **1993**) gegen F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen mit einem Reitermodell fixiert. R -Werte der Verfeinerung: $R_I = 0.0773$ für $F > F > 4\sigma(F)$ und $wR2 = 0.2993$ für alle Daten ($R_I = \sum |F_0 - F_c| / \sum F_0$ und $wR2 = \sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2$); Restelektronendichte (Peak/Hole) = $1.156 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ und $-0.805 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als supplementary publication no. CCDC-179-105 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@chemistry.cam.ac.uk).
- [9] Die Positionen der Wasserstoffatome konnten aus dem gemessenen Datensatz nicht ermittelt werden. Eine exakte Zuordnung der tautomeren Varianten $[CuHOMe/OH]$ und $[CuOMe/H_2O]$ ist daher nicht möglich.
- [10] Anmerkung bei der Korrektur (4. September 1996): Nach einer nunmehr auch von $[KOH(Cu_3L_3^2)] \cdot 6HOMe$ vorliegenden Kristallstrukturanalyse ist dieser Sandwichkomplex isostrukturell mit **5a**.