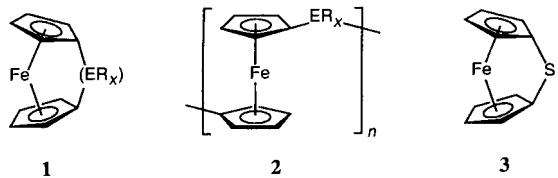


Einbau eines Elements der ersten Achterperiode in die Brücke eines gespannten Metallocenophans: Synthese eines borverbrückten [1]Ferrocenophans**

Holger Braunschweig,* Regina Dirk, Matthias Müller, Paul Nguyen, Rui Resendes, Derek P. Gates und Ian Manners*

Die [1]Ferrocenophane **1** sind ungewöhnliche, gespannte, metallorganische Verbindungen, die aufgrund ihrer Struktur und Reaktivität sowie in jüngerer Zeit auch wegen der Möglichkeit der ringöffnenden Polymerisation (ROP) erhebliches Interesse geweckt haben.^[1–5] Die ROP ermöglicht den Zugang zu neuartigen Polyferrocenen **2** hoher Molekülmasse.^[3] Das erste [1]Ferrocenophan, die siliciumverbrückte Verbindung **1** ($ER_x = SiPh_2$), wurde 1975 durch die Reaktion von Dilithioferrocen-*N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) mit Ph_2SiCl_2 hergestellt und hat eine gespannte Struktur mit einem Neigungswinkel von ca. 19° zwischen den Ebenen der Cyclopentadienyl-Liganden.^[6] Seitdem sind mehrere andere [1]Ferrocenophane mit brückenständigen Hauptgruppenelementen der zweiten und höheren Achterperioden aus den Gruppen 14 (Ge und Sn; Neigungswinkel $14\text{--}19^\circ$)^[7] und 15 (P und As; Neigungswinkel $23\text{--}27^\circ$)^[8] sowie mit Übergangsmetallen der Gruppe 4 (Ti, Zr, Hf; Neigungswinkel ca. 6°)^[9] charakterisiert worden.

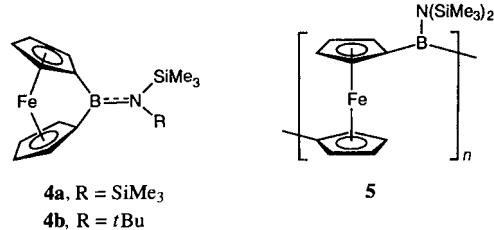
Im allgemeinen führt ein kleinerer Kovalenzradius des Brückenatoms zu einem größeren Neigungswinkel und somit zu einem stärker gespannten Molekül. Einige von uns berichteten kürzlich über die Synthese des schwefelverbrückten [1]Ferrocenophans **3**, dem ersten Ferrocenophan mit einem Brücken-



atom der Gruppe 16.^[10] Diese Verbindung hat den bis dahin größten Neigungswinkel aller gespannten [1]Ferrocenophane ($31.05(10)^\circ$).^[11] Da die Elemente der ersten Achterperiode kleinere Kovalenzradien als Schwefel haben, sollte ihr Einbau in solche Verbindungen zu noch stärker gespannten Molekülen führen. Wir haben die Synthese derartiger Verbindungen aus

verschiedenen Gründen untersucht: Uns interessiert ihr Einsatz in der ROP zur Gewinnung neuer metallhaltiger Polymere, mögliche Wechselwirkungen zwischen dem Eisen- und dem Brückenatom sowie Einschubreaktionen, die zu neuartigen Komplexen mit Bindungen zwischen Übergangsmetall- und Hauptgruppenelementatomen führen können.^[13, 14] Im Fall einer brückenständigen Boranidylgruppe könnten solche Einschubreaktionen eine neue Synthesemöglichkeit für Übergangsmetallborylkomplexe eröffnen, die bis jetzt hauptsächlich auf die 1,2-Phenyldioxygruppe als borgebundenen Liganden beschränkt sind.^[15] Vor diesem Hintergrund berichten wir hier über ein borverbrücktes [1]Ferrocenophan als erstes [1]Ferrocenophan mit einem brückenständigen Atom der ersten Achterperiode.^[16]

Die Reaktion von Dilithioferrocen · TMEDA, suspendiert in Benzol oder Toluol, mit $(Me_3Si)_2NCl_2$ ^[17] bei $25^\circ C$ ergibt nach dem Umkristallisieren aus Hexan bei $-30^\circ C$ einen dunkelroten, kristallinen Feststoff, und die NMR-spektroskopischen Daten belegen die Bildung des stark gespannten [1]Boraferrocenophans **4a**. So haben beispielsweise die Signale der α - und β -Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden in den 1H -NMR-Spektren einen charakteristischen, großen Abstand ($\Delta\delta = 0.50$), und die ^{13}C -NMR-Signale ($[D_8]Toluol, -30^\circ C$) der *ipso*-Kohlenstoffatome bei $\delta = 45.0$ sind im Vergleich zu denen ungespannter Verbindungen (Ferrocen: $\delta = 68.0$) zu hellem Feld verschoben. Erstaunlicherweise sind diese Signale im Vergleich zu denen von Verbindung **3** ($\delta = 14.3$) und anderen weniger gespannten [1]Ferrocenophanen^[18] deutlich tieffeldverschoben. Das ^{11}B -NMR-Signal ($\delta = 48.3$) liegt im Bereich, der für das Signal eines dreifach planar koordinierten Boratoms erwartet wird. In Hexan weist **4a** eine UV/Vis-Bande bei 479 nm auf, die im Vergleich zu der von Ferrocen ($\lambda_{max} = 440$ nm) deutlich rotverschoben ist, aber interessanterweise nicht so weit wie die von **3** ($\lambda_{max} = 504$ nm). Das [1]Boraferrocenophan **4b** wurde in Analogie zu **4a** hergestellt und charakterisiert.



Zur vollständigen Charakterisierung von **4a** wurde an einem Einkristall eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt,^[19] nach der es sich um ein stark gespanntes Molekül mit einem Rekord-Neigungswinkel von $32.4(2)^\circ$ handelt (Abb. 1). Die starke Neigung der Cp-Ringe geht einher mit einem Cp_{1M} -Fe- Cp_{2M} -Winkel (Cp_M = Mittelpunkt des Cp-Ringes) von $155.2(2)^\circ$ (Ferrocen: 180°), der kleiner ist als der in **3** [$156.9(1)^\circ$]. Die Cp-Ringe sind nahezu ekliptisch angeordnet, und der Torsionswinkel $C(10)$ - Cp_{1M} - Cp_{2M} - $C(20)$ beträgt $1.0(2)^\circ$. Eine weitere Verzerrung der Struktur äußert sich in den Winkeln von $33.7(2)^\circ$ und $34.0(2)^\circ$ zwischen den Ebenen der Cp-Liganden und den B-C-Bindungen. Die Länge der B-N-Bindung liegt mit $1.399(2)$ Å im typischen Bereich für eine B-N-Doppelbindung (1.41 Å).^[20] Zwischen den Atomen Fe1 und B1 gibt es keine signifikante Wechselwirkung, wie der Abstand von $2.590(2)$ Å zeigt. Dieser Wert liegt deutlich über dem einer Fe-B-Einfachbindung (in $[CpFe(BPh_3)(CO)_2]$: $d(Fe-B) = 2.034(3)$ Å^[15c]) und ist auch größer als die Summe der Kovalenzradien (2.15 Å).^[21]

[*] Dr. H. Braunschweig, Dr. R. Dirk
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-52056 Aachen
Telefax: Int. +241/8888-288

E-mail: holger.braunschweig@ac.rwth-aachen.de

Prof. I. Manners, Dr. P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates
Department of Chemistry, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario, M5S 3H6 (Kanada)
Telefax: Int. +416/978-8775
E-mail: imanners@alchemy.chem.utoronto.ca

Dr. M. Müller
Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford
Oxford, OX1 3PD (Großbritannien)

[**] H. B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. M. M. dankt der DFG für ein Stipendium und Prof. K. Prout für Unterstützung. I. M. dankt dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund (PRF) für finanzielle Unterstützung, dem kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) für Stipendien (D. P. G. und P. N.) sowie der Alfred-P.-Sloan Foundation, der NSERC und der Universität Toronto für Stipendien (1997).

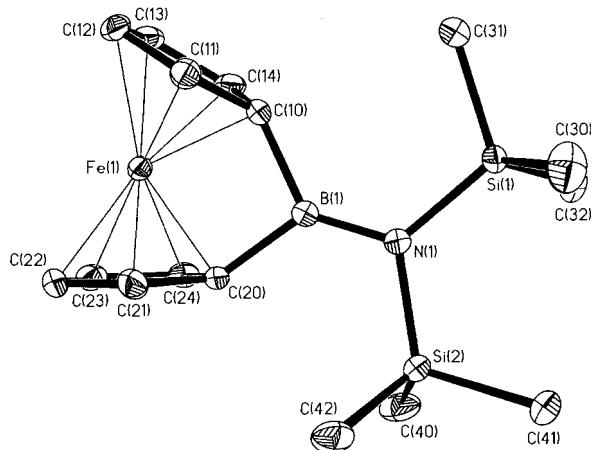


Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall (Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens von **4a** wurde eine Differential-Scanning-Calorimetry(DSC)-Messung durchgeführt. Das DSC-Thermogramm (Abb. 2) weist einen endothermen Schmelzübergang bei ca. 115 °C auf, und eine exotherme ROP ist bei ca. 190 °C zu erkennen. Ein ähnliches Verhalten ist von den gespannten siliciumverbrückten [1]Ferrocenophanen bekannt. Bei **4a** beträgt ΔH für die ROP 95 kJ mol⁻¹ und liegt damit deutlich über den Werten der siliciumverbrückten [1]Ferrocenophane (70–80 kJ mol⁻¹, Neigungswinkel 16–21°).^[22]

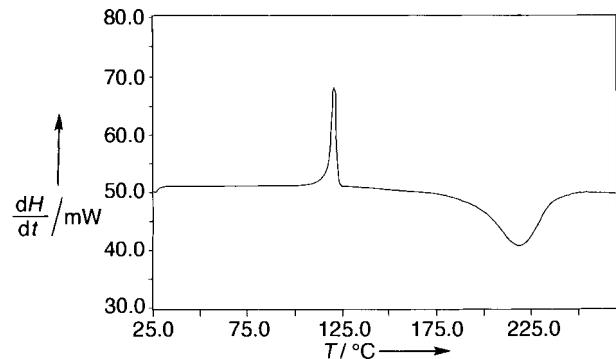


Abb. 2. DSC-Thermogramm von **4a**.

Das Produkt **5**, das durch zweistündiges Erhitzen von **4a** auf 180 °C gebildet wurde, erwies sich als schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die ¹H-NMR-Spektren eines in C₆D₆ löslichen Extraks belegen die Anwesenheit von Oligomeren. Dieser Befund wird durch die Massenspektren bestätigt, die Peaks für cyclische Oligomere **5** ($n = 2, 3$) aufweisen.

Wir untersuchen zur Zeit detailliert das chemische Verhalten von **4a** und **4b**. Wie bereits erwähnt, ist dabei der Einschub von Übergangsmetallatomen in die gespannte C-B-Bindung von besonderem Interesse. Weiterhin sind Versuche zur Herstellung und Charakterisierung löslicher Poly(boraferrocenophane) in Arbeit.

Experimentelles

4a: [(Me₃Si)₂N]BCl₂ (0.67 g, 2.79 mmol) wird bei Raumtemperatur tropfenweise (mit einer Spritze) unter Rühren zu einer Suspension von [Fe(η^5 -C₅H₄Li)₂] · TMEDA (1.20 g, 2.79 mmol) in 70 mL Benzol gegeben. Nach 6 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum (25 °C/0.001 Torr) entfernt, und der Rückstand

wird in Hexan (30 mL) aufgenommen. Nach dem Filtrieren erhält man bei –30 °C 0.35 g (35%) **4a** in Form dunkelroter Kristalle. NMR-Spektren in [D₆]Benzol bei 25 °C: ¹H-NMR (500 MHz, TMS): δ = 0.37 (s, 18 H; SiMe₃), 3.91, 4.41 (2 m, 8 H; C₅H₄); ¹¹B-NMR (160 MHz, Et₂O · BF₃): δ = 48.3; ¹³C-NMR (126 MHz, TMS): δ = 5.1 (SiMe₃), 45.0 (*ipso*-C), 72.4, 77.1 (C₅H₄); UV/VIS (Hexan): λ_{max} (ϵ) = 479 nm (593 L mol⁻¹ cm⁻¹); MS (70 eV): m/z (%): 355 (100) [M⁺], 340 (80) [M⁺ – CH₃], 299 (70) [M⁺ – Fe], 73 (30) [SiMe₃] (die berechneten Isotopenverteilungen für jedes Ion stimmen mit den experimentellen Befunden überein); Elementaranalyse (%): ber. für C₁₆H₂₆BFeNSi₂: C 54.10, N 3.94, H 7.38; gef.: C 53.43, N 4.13, H 7.79.

4b: Wie für **4a** beschrieben, werden 1.38 g (3.21 mmol) [Fe(η^5 -C₅H₄Li)₂] · TMEDA in 70 mL Benzol mit 0.73 g (3.21 mmol) [tBu(Me₃Si)N]BCl₂ [17] umgesetzt, und man erhält 0.48 g (44%) **4b** in Form dunkelroter Kristalle. NMR-Spektren (Bedingungen wie für **4a**): ¹H-NMR: δ = 0.43 (s, 9 H; SiMe₃), 1.50 (s, 9 H; tBu), 3.92, 3.94, 4.40, 4.42 (4 m, 8 H; C₅H₄); ¹¹B-NMR: δ = 44.74; ¹³C-NMR: δ = 7.5 (SiMe₃), 34.6 (CMe₃), 44.3, 46.1 (*ipso*-C), 57.9 (CMe₃), 72.0, 72.8, 76.6, 76.7 (C₅H₄); Elementaranalyse: ber. für C₁₇H₂₆BFeNSi: C 60.21, N 4.13, H 7.73; gef.: C 58.70, N 4.00, H 7.89.

5: 80 mg **4a** werden in einem evakuierten Pyrexrohr auf 180 °C erhitzt. Nach ca. 15 min beginnt die Probe zu schmelzen und wird zunehmend viskoser, bis sie nach 2 h unbeweglich geworden ist. Die so erhaltene rote, glasartige Substanz ist weitgehend unlöslich in organischen Lösungsmitteln, doch konnte eine kleine Menge mit C₆D₆ extrahiert werden. ¹H-NMR (400 MHz): δ = 0.25, 0.33, 0.46 (3 s; SiMe₃), 4.19, 4.26, 4.38, 4.53, 4.66, 4.94 (6 t; C₅H₄); MS nach pyrolytischer Zersetzung des Rohproduktes **5** (70 eV, 450 °C): m/z (%): 1065 (45) [n = 3], 710 (100) [n = 2], 355 (78) [n = 1], 73 (30) [SiMe₃] (die berechneten Isotopenverteilungen für jedes Ion stimmen mit den experimentellen Befunden überein).

Eingegangen am 21. April 1997 [Z 10373]

Stichwörter: Bor · Eisen · Metallocenophane · Ringöffnungs-polymerisation · Sandwichkomplexe

- [1] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345.
- [2] A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6501.
- [3] D. A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246; I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602, zit. Lit.
- [4] M. Herberhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1837.
- [5] Aktuelle Arbeiten auf dem Gebiet der Poly(ferrocene): O. Nuyken, T. Pöhlmann, M. Herberhold, *Macromol. Revs.* **1992**, *A29*, 211; R. Bayer, T. Pöhlmann, O. Nuyken, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1993**, *14*, 359; M. Rosenblum, H. M. Nugent, K.-S. Jang, M. M. Labes, W. Cahalane, P. Klemarczyk, W. M. Reiff, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6330; M. Morán, M. C. Pascual, I. Cuadrado, J. Losada, *Organometallics* **1993**, *12*, 811; M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. P. Demente'ev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1389; C. E. Stanton, T. R. Lee, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, M. S. Erickson, M. L. McLaughlin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8713; P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926; D. L. Compton, P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, D. F. Rosenbaum, C. F. Zukoski, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2342.
- [6] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27.
- [7] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 91; R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1805.
- [8] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 91; D. Seyereth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275; I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *ibid.* **1983**, *2*, 128.
- [9] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817; R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 231.
- [10] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1506.
- [11] Herberhold et al. haben über die Synthese und Struktur des [2]Ruthenocenophans [Ru{(η^5 -C₅H₄)₂C₂Me₄}]⁺ berichtet (Mittelwert der Neigungswinkel α = 31°): M. Herberhold, T. Bärtl, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1692.
- [12] J. Silver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3513.
- [13] H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825; H. Braunschweig, B. Ganter, M. Koster, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1099; H. Braunschweig, J. Müller, B. Ganter, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7443.
- [14] Die oxidative Addition des Cp-*ipso*-Kohlenstoffatoms und des Brückenatoms an niedervalente Übergangsmetallzentren ist für die siliciumverbrückten [1]Ferrocenophane beschrieben: J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195.
- [15] a) J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008; b) P. Nguyen, H. P. Blom, S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*,

9329; c) J. F. Hartwig, S. Huber, *ibid.* **1993**, *115*, 4908; d) C. N. Iverson, M. R. Smith, *ibid.* **1995**, *117*, 4403.

[16] Kürzlich wurde über das erste [2]Diboraferrocenophan berichtet: M. Herberhold, U. Doerfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117.

[17] P. Geymayer, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 633.

[18] Für Verbindungen vom Typ **1** wurden folgende ^{13}C -NMR-Verschiebungen der *ipso*-Kohlenstoffatome gemessen: $\text{ER}_x = \text{SiPh}_2$: 31.0 (CDCl_3); $\text{ER}_x = \text{GePh}_2$: 28.5 (CDCl_3); $\text{ER}_x = \text{PPh}$: 18.7 (C_6D_6); $\text{ER}_x = \text{AsPh}$: 18.3 (C_6D_6); $\text{ER}_x = \text{S} = (\text{C}_6\text{D}_6)$. a) Lit. [1], [8] und [10]; b) D. Seyerth, H. P. Withers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, C1.

[19] Kristallstrukturanalyse von **4a** ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{BFeNSi}_3$): monoklin, $P2_1/c$, $a = 11.614(1)$, $b = 11.506(1)$, $c = 13.601(1)$ Å, $\beta = 98.526(2)^\circ$, $V = 1797$ Å 3 , $Z = 4$, $\mu = 9.62$ cm $^{-1}$, MoK_α ($\lambda = 0.71069$ Å), $\rho_{\text{ber}} = 1.31$ g cm $^{-3}$, $T = 100$ K, Enraf-Nonius-DIP2020-Image-Plate-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, Kristallabmessungen $0.21 \times 0.26 \times 0.31$ mm 3 . 18806 gemessene Reflexe ($1 < \theta < 27^\circ$, $-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-16 \leq l \leq 16$), davon 3605 unabhängige und 3186 beobachtete mit $I > 3\sigma(I)$. Die Aufnahmen wurden mit DENZO- und SCALEPACK-Programmen ausgewertet. [23] Lösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung mit der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode (volle Matrix). Die nachfolgende Differenz-Fourier-Analyse ergab, daß eine der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen über zwei Orientierungen mit 20% und 80% Besetzung fehlgeordnet ist. Im letzten Schritt der Strukturbestimmung wurden alle Wasserstoffatome der Methylgruppen geometrisch nach jedem Verfeinerungscyclus addiert und in die Berechnungen der Strukturfaktoren einbezogen: 235 verfeinerte Parameter für 3189 beobachtete Reflexe. Korrekturen für Lorentz- und Polarisationseffekte, sekundäre Extinktion und anomale Streuung wurden durchgeführt. Die Verfeinerung wurde mit Hilfe des Chebyshev-Gewichtungsschemas mit drei Parametern abgeschlossen. [24] Verfeinerung auf F , $R = 0.028$, $R_w = 0.035$, $\text{GOF} = 1.056$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.46$ e Å $^{-3}$ und $\Delta\rho_{\text{min}} = 0.46$ e Å $^{-3}$. Alle kristallographischen Berechnungen wurden mit dem Programm CRYSTALS durchgeführt. [25] Kristallographische Daten (außer den Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Nummer CCDC-100378 hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

[20] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123 (besonders S. 137).

[21] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, Harper Collins, New York, **1993**.

[22] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, P. M. Macdonald, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1894.

[23] D. Gewirth, Z. Otwinoski, W. Miner, *The HKL Manual*, Yale University, **1995**.

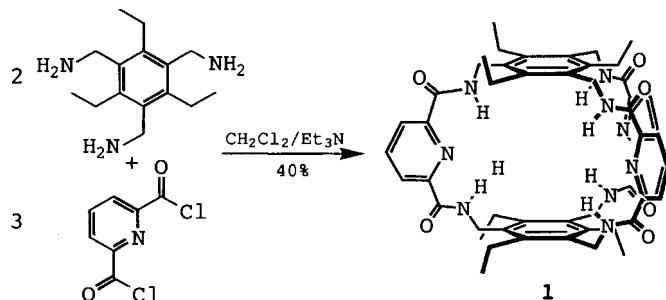
[24] E. Prince, *Mathematical Techniques in Crystallography and Material Sciences*, Springer, New York, **1982**.

[25] D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Belteridge, *CRYSTALS*, Issue 10, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, **1996**.

nium-[⁴⁴] oder Amid-Einheiten.^[55] Die Selektivität dieser Werte resultiert sowohl aus der Größen- und Formkomplementarität als auch aus der Anionenbasizität.^[66] Bei Anionen wie Carboxylaten und Phosphaten sind die Wasserstoffbrückenbindungen der Werte typischerweise auf freie Elektronenpaare der Gast-heteroatome gerichtet. Hier stellen wir einen C_3 -symmetrischen Gast vor, der sich für Wasserstoffbrückenbindungen zum π -System von Anionen eignen sollte. Die Kombination von geometrischer und elektrostatischer Komplementarität führt zu einem stärkeren Binden von Nitrat, als man aufgrund von dessen Basizität erwarten würde.

Die Natur nutzt zum Teil von Amideinheiten ausgehende Wasserstoffbrückenbindungen zur Bindung von Sulfat und Phosphat an Proteine.^[77] Dies im Hinterkopf entwarfen wir ein Amid-verbrücktes, C_3 -symmetrisches bicyclisches Cyclophan (**1**), das zur Erkennung von Anionen ausschließlich durch „neutrale“ Wasserstoffbrückenbindungen geeignet sein sollte.^[88] Die C_3 -Symmetrie ergibt sich aus den beiden starren Bausteinen 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid und 1,3,5-Tris(aminomethyl)-2,4,6-triethylbenzol:^[99] Amide aus 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid nehmen eine Konformation ein, die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidprotonen und dem Pyridinstickstoff ermöglicht, was zu einer konvergenten Geometrie führt,^[100] und die abwechselnden sterischen Wechselwirkungen in 1,3,5-Tris(aminomethyl)-2,4,6-triethylbenzol sorgen dafür, daß die Aminogruppen alle auf die gleiche Seite des aromatischen Ringes gerichtet sind.^[111] Diese Situation läßt für das Produkt der Amidbildung, das bicyclische Cyclophan **1**, erwarten, daß sechs Amidwasserstoffatome ins Zentrum einer Bindungstasche gerichtet sind. Wegen dieser Geometrie sollten in einem Wirt-Gast-Komplex von **1** mit Nitrat oder Acetat Wasserstoffbrückenbindungen eher zu π -Elektronen als zu freien Elektronenpaaren gebildet werden.

Die Präorganisation der beiden Bausteine von **1** erleichterte die Synthese enorm (Schema 1): Die Reaktion von zwei Äquiva-



Schema 1. Synthese des bicyclischen Cyclophans **1**.

lenten 1,3,5-Tris(aminomethyl)-2,4,6-triethylbenzol mit drei Äquivalenten 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid ergab das starre, bicyclische Cyclophan in überraschend hoher Ausbeute (40%). Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** wurden aus einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung erhalten (Abb. 1a).^[112a] Wie erwartet ist der Hohlraum von sechs zum Zentrum gerichteten Wasserstoffatomen umgeben. Seine Größe ist 78.3 Å 3 , der Abstand der aromatischen Ringe beträgt 7 Å, und im Innern des Hohlraums befinden sich zwei Wasser- und ein CH_3CN -Molekül. Letzteres bindet über Wasserstoffbrücken an die Amidprotonen einer der Acylpyridineinheiten und geht π -Stapelwechselwirkungen mit den Arenringen ein.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle des Chloridkomplexes von **1** wurden aus dem gleichen Lösungsmittelge-

Erkennung von Anionen in einem bicyclischen Cyclophan durch Wasserstoffbrückenbindungen zu deren π -System – unerwartete Selektivität für Nitrat**

Adrian P. Bisson, Vincent M. Lynch, Mary-Katherine C. Monahan und Eric V. Anslyn*

Die Anionen-Erkennung mit synthetischen Rezeptoren ist ein expandierendes Forschungsgebiet. Dabei enthält der typische synthetische Anionenrezeptor Lewis-saure Zentren,^[11] protonierte Polyammoniummakrocyclen,^[12] Pyrrolringe,^[13] Guanidi-

[*] Prof. E. V. Anslyn, Dr. A. P. Bisson, Dr. V. M. Lynch, M.-K. C. Monahan
Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. +512/471-8696
E-mail: anslyn@ccwf.cc.utexas.edu

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt von der National Science Foundation, dem Texas Advanced Technology Program, der Welch Foundation sowie durch Sloan und Dreyfus Teacher Scholar Awards (E. V. A.). A. P. B. dankt Dr. P. A. Gale, Oxford University, für hilfreiche Diskussionen. Wir danken Dr. K. A. Abboud von der University of Florida in Gainesville für die Kristallstrukturanalyse von $2\text{Bu}_4\text{NCl} \cdot \mathbf{1}$.