

sie mit Histidin 273 und Asparagin 285 des EF-Tu wechselwirken können.

Die hier vorgestellten Untersuchungen belegen, daß EF-Tu durch aminoacylierte Elongator-tRNA sehr wahrscheinlich über die Wechselwirkung der mit der Aminosäure veresterten Ribose des terminalen Nucleotids der tRNA spezifisch erkannt wird. Dabei wird offenbar das Isomer, bei dem die Aminosäure an die 3'-OH-Position gebunden ist, deutlich stärker gebunden. Der engste Kontakt des aminoacylierten terminalen Adenosinrests wird über die 2'-Ribose-Hydroxyposition sowie die 3'-Esterbindung hergestellt. Möglicherweise könnten diese Resultate als Ausgangspunkt für den Entwurf von Verbindungen auf der Basis von **1** dienen, die noch stärker mit EF-Tu wechselwirken und damit als spezifische Inhibitoren der aa-tRNA-EF-Tu-Interaktion und der gesamten Proteinbiosynthese wirken.

Experimentelles

Die Synthese von **1** wurde nach Lit.[6] durchgeführt. Präparation und Reinigung des in *E. coli* überproduzierten EF-Tu[18] und IF-2[20] aus *Th. thermophilus* wurde bereits beschrieben. **3** wurde nach Lit.[19] synthetisiert. NMR-Proben von **1** und **2** wurden aus Löslichkeitsgründen in einer 7:1-Mischung aus D₂O-Puffer (50 mM Natriumborat, pH 7.5; 50 mM KCl) und [D₄]Methanol aufgenommen. Bei **3** konnte auf Methanol verzichtet werden, bei **4** wurde statt Methanol [D₆]DMSO (Verhältnis 9:1) verwendet. Für Probenvolumina von 500 µL wurde das Protein in 437.5 µL Puffer gelöst, lyophilisiert und in das gleiche Volumen an D₂O überführt. 62.5 µL einer 8 mM Lösung von **1** oder **2** in [D₄]Methanol wurden dann zugegeben. Bei **3** und **4** wurde entsprechend verfahren.

Alle NMR-Spektren wurden bei 500 MHz mit einem Bruker-DRX-500-Spektrometer gemessen und mit dem Programm NDEE (Software: Symbiose, Bayreuth) ausgewertet. NOESY-Spektren wurden mit 4 k Datenpunkten in *t*₂- und 512 *t*₁- Inkrementen mit Mischzeiten von 70 ms und 150 ms aufgenommen. Das HDO-Signal wurde durch Vorsättigung unterdrückt.

Zur Strukturberechnung von proteingegebundem **1** wurde das X-Plor-Programmpaket[17] verwendet. Unter dem Einfluß der kovalenten Energiersterne sowie einer Relaxationsmatrix-Strafenergie (angenommene Korrelationszeit für den Komplex von 20 ns)[21] wurde innerhalb von 1 ps von 1200 K auf 50 K abgekühlt, anschließend wurden die Strukturen mit dem kleinsten *R*-Faktor ausgewählt.

Eingegangen am 23. April,
veränderte Fassung am 14. Juli 1997 [Z10376]

Stichwörter: Molekulare Erkennung · NMR-Spektroskopie · Nucleotide · Proteine · RNA

- [1] M. Sprinzl, C. Steegborn, F. Hübel, S. Steinberg, *Compilation of tRNA Sequences and Sequences of tRNA Genes, Nucleic Acids Res.* **1996**, *24*, 68–72.
- [2] M. Taiji, S. Yokoyama, S. Higuchi, T. Miyazawa, *J. Biochem.* **1981**, *90*, 885–888.
- [3] J. Rudinger, B. Blechschmidt, S. Ribeiro, M. Sprinzl, *Biochem.* **1994**, *33*, 5682–5688.
- [4] a) J. Jonák, I. Rychlík, J. Smrt, A. Holý, *FEBS Lett.* **1979**, *98*, 329–332; b) J. Jonák, J. Smrt, A. Holý, I. Rychlík, *Eur. J. Biochem.* **1980**, *105*, 315–320.
- [5] L. Servillo, C. Balestrieri, L. Quagliuolo, L. Iorio, A. Giovane, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *213*, 583–589.
- [6] B. Nawrot, W. Milius, A. Ejchart, St. Limmer, M. Sprinzl, *Nucleic Acids Res.* **1997**, *25*, 948–954.
- [7] P. Nissen, M. Kjeldgaard, S. Thirup, G. Polekhina, L. Reshetnikova, B. F. C. Clark, J. Nyborg, *Science* **1995**, *270*, 1464–1472.
- [8] O. Jarrettzky, G. C. K. Roberts, *NMR in Molecular Biology*, Academic Press, Orlando, FL, USA, **1981**, S. 115–142.
- [9] L.-Y. Lian, G. C. Roberts in *NMR of Macromolecules* (Hrsg.: G. C. K. Roberts), IRL, Oxford, **1993**, S. 153–182.
- [10] M. Taiji, S. Yokoyama, T. Miyazawa, *J. Biochem.* **1985**, *98*, 1447–1453.
- [11] M. Sprinzl, M. Kucharzewski, J. B. Hobbs, F. Cramer, *Eur. J. Biochem.* **1977**, *78*, 55–61.
- [12] F. Janiak, V. A. Dell, J. K. Abrahamson, B. S. Watson, D. L. Miller, A. E. Johnson, *Biochem.* **1990**, *29*, 4268–4277.
- [13] A. P. Campbell, B. D. Sykes, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1990**, *29*, 99–122.
- [14] a) F. Ni, H. A. Scheraga, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 257–264; b) F. Ni, *Prog. NMR Spectrosc.* **1994**, *26*, 517–606.

- [15] D. Neuhaus, M. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, VCH, New York, **1989**.
- [16] a) H. Berchtold, L. Reshetnikova, C. O. A. Reiser, N. K. Schirmer, M. Sprinzl, R. Hilgenfeld, *Nature* **1993**, *365*, 126–132; b) M. Kjeldgaard, P. Nissen, S. Thirup, J. Nyborg, *Structure* **1993**, *1*, 35–50.
- [17] A. T. Brünger, X-Plor, Version 3.843, **1996**.
- [18] S. Limmer, C. O. A. Reiser, N. K. Schirmer, N. W. Grillenbeck, M. Sprinzl, *Biochem.* **1992**, *32*, 2970–2977.
- [19] A. V. Azhayev, S. V. Popovkina, N. B. Tarussova, M. P. Kirpichnikov, V. L. Florentiev, A. A. Krayevsky, M. K. Kukhanova, B. P. Gottikh, *Nucleic Acids Res.* **1997**, *7*, 2223–2234.
- [20] H.-P. Vornlocher, W.-R. Scheible, H. G. Faulhammer, M. Sprinzl, *Eur. J. Biochem.* **1997**, *243*, 66–71.
- [21] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry, Part II*, W. H. Freeman, San Francisco, **1980**, S. 461.
- [22] P. J. Kraulis, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 946–950.

Templatgesteuerter Selbstaufbau sechs- und achtgliedriger Eisencoronate**

Rolf W. Saalfrank,* Ingo Bernt, Evelin Uller und Frank Hampel

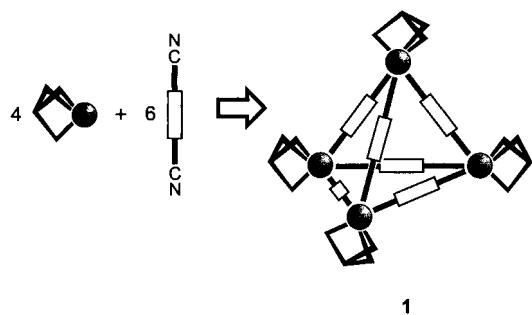
Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die „Synthese von Eigenschaften“^[1] ist erklärt Ziel der supramolekularen Chemie. Modellsubstanzen hierfür sind die in großer Zahl natürlich vorkommenden komplex strukturierten oxidischen Eisenminerale.^[2] Über den biologischen Prototyp dieser anorganischen Systeme, das Eisenspeicherprotein Ferritin, liegen bereits umfangreiche Arbeiten vor.^[3, 4] Ferner konnten diskrete Cluster mit bis zu 19 sauerstoffverbrückten Eisenatomen synthetisiert und eindeutig charakterisiert werden.^[5] Zum besseren Verständnis von Elektronentransferprozessen so wie den magnetischen Eigenschaften vielkerniger Eisen-,^[3, 5] Mangan-^[6] und Nickelkomplexe^[7] sind allerdings noch weitere Studien an Verbindungen dieses Typs erforderlich. Gleicher gilt sowohl für das erst kürzlich beschriebene cyclische Ferrocenheptamer^[8] als auch für Metallakronenether mit eingeschlossenem Kation^[9, 10] oder Anion.^[11] Bezuglich ihrer Anwendungsmöglichkeiten sind Eisen(III)-Verbindungen sicherlich von zentraler Bedeutung.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß neben den klassischen Kronenthern, Cryptanden und deren Komplexen eine topomer analoge Verbindungsklasse von Metallakronenethern,^[10] Metallacryptanden^[12, 13] und deren Einschlußverbindungen existiert. Als ditope Brücken fungieren dabei in allen Fällen bisbidentate Liganden. Außerdem studierten wir den Aufbau von 1D-, 2D- und 3D-Koordinationspolymeren mit koordinativ ungesättigten, formal linearen bidentaten Dinitril-Monomeren.^[14] Durch die Kombination beider Methoden haben wir versucht, neuartige adamantanoide, vierkernige Chelatkomplexe **1** zu konstruieren. In Anlehnung an die Syn-

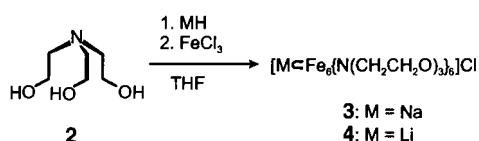
[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. I. Bernt, E. Uller, Dr. F. Hampel
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-6864
E-mail: saalfrnk@organik.uni-erlangen.de

[**] Chelatkomplexe (Metallacoronate), 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. A. X. Trautwein und Dr. V. Schünemann, Universität Lübeck, für die Aufnahme von Mößbauer-Spektren. Prof. Dr. K.-P. Zeller, Universität Tübingen, und Prof. Dr. F. Vögtle, Universität Bonn, danken wir für die Aufnahme zahlreicher FAB-MS-Spektren. – 8. Mitteilung: Lit. [9].



thesestrategie zum Aufbau der vierkernigen Chelatkomplexe $[M \subset Fe_4L_6]$ ^[12b] und des 1D-Koordinationspolymers $[\text{NaL}^2\text{-pmtda}]$ ^[14a] sollte dieses Ziel mit einem Gemisch aus vier Äquivalenten eines Tripod-Metall-Templats und sechs Äquivalenten eines α,ω -Dinitrils erreichbar sein (pmtda = Pentamethyl-diethylentriamin). Offensichtlich war das für diesen Zweck von Huttner et al.^[15] verwendete 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (Triphos) besser geeignet als die von uns gewählten Liganden Triethanolamin **2** und *N*-Methyldiethanolamin.

Bei der Umsetzung von Triethanolamin **2** mit Natriumhydrid, Eisen(III)-chlorid und Fumarsäuredinitril in THF erhielten wir, entgegen unserer Erwartung, anstelle eines vierkernigen Chelatkomplexes vom Typ **1** den gelben Feststoff **3** mit einem



Verhältnis Eisen:Ligand von 1:1. Ohne das Dinitril gelangten wir zum gleichen Ergebnis. Weil die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **3** keine eindeutige Aussage über dessen Struktur ermöglichen, haben wir eine Kristallstrukturanalyse angefertigt.^[16] Demnach liegt **3** im Kristall als ringförmiger Eisen(III)-Komplex mit [12]Metallakrone-6-Struktur vor, mit einem Natriumion im Zentrum und Chlorid als Gegenion (Abb. 1). Die sechs kristallographisch äquivalen-

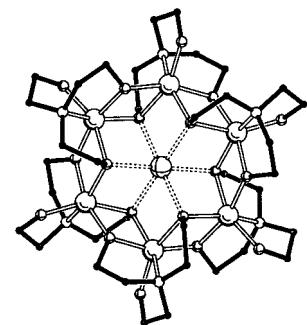


Abb. 1. PLUTON-Darstellung der Kationen von **3** und **4** im Kristall (ohne H-Atome, Sicht entlang der kristallographischen S_6 -Achse). Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden das Chloridion und die Kristallsolvatsmoleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von **3**: Fe-N 2.215(3), Fe- μ_3 O 1.872(3), Fe- μ_2 O_{ipso} 2.030(3), Fe- μ_2 O_{vic} 1.984(3), Fe- μ_3 O_{ipso} 2.082(3), Fe- μ_3 O_{vic} 2.017(3); μ_3 O_{ipso}-Fe- μ_2 O_{vic} 74.81(10), μ_2 O_{vic}-Fe- μ_1 O 96.67(12), μ_1 O-Fe- μ_2 O_{ipso} 100.27(12), μ_2 O_{ipso}-Fe- μ_3 O_{ipso} 93.00(11). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] von **4**: Fe-N 2.195(6), Fe- μ_1 O 1.882(5), Fe- μ_2 O_{ipso} 2.030(5), Fe- μ_2 O_{vic} 1.969(5), Fe- μ_3 O_{ipso} 2.082(5), Fe- μ_3 O_{vic} 2.027(5); μ_3 O_{ipso}-Fe- μ_2 O_{vic} 76.2(2), μ_2 O_{vic}-Fe- μ_1 O 95.9(2), μ_1 O-Fe- μ_2 O_{ipso} 98.5(2), μ_2 O_{ipso}-Fe- μ_3 O_{ipso} 93.3(2)."/>

ten Eisenatome des zentrosymmetrischen Kations $[\text{Na} \subset \text{Fe}_6\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}_6]^+$ von **3** befinden sich in den Ecken eines regulären Sechsecks. Die Fe-Fe-Abstände betragen 3.216 Å, die Innenwinkel des Sechsecks 120°. Der Durchmesser des Sechsecks, definiert als der Abstand zweier gegenüberliegender Eisenatome, beträgt somit 6.431 Å. Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre der Eisenatome setzt sich aus einem Stickstoffdonor, einem μ_1 - und je zwei μ_2 - und μ_3 -Sauerstoffdonoren zusammen. Triethanolamin fungiert folglich als tritoper vierzähniger Ligand und verknüpft jeweils drei Eisen(III)-Ionen.^[11] Von den insgesamt achtzehn Sauerstoffatomen befinden sich jeweils sechs in den Ecken dreier Paare gegeneinander um 60° verdrehter regulärer Dreiecke (Abb. 2, links). Die Dreiecks-

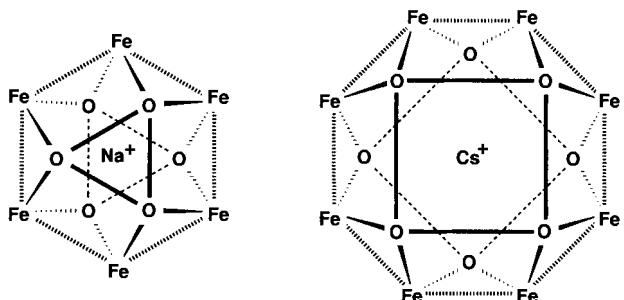


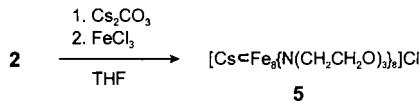
Abb. 2. Links: Schematische Darstellung des zentralen Fe_6O_6 -Gerüsts von **3** mit der oktaedrischen Sauerstoffumgebung des Natriumions. Rechts: Schematische Darstellung des zentralen Fe_8O_8 -Gerüsts von **5** mit der quadratisch antiprismatischen Sauerstoffumgebung des Caesiumions. In beiden Fällen wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nur die μ_3 O-Atome dargestellt.

ebenen liegen paarweise im gleichen Abstand parallel ober- und unterhalb der von den Eisenatomen aufgespannten Sechsringebene und haben mit dieser die S_6 -Achse gemeinsam. Im Zentrum des Kations von **3** ist das in erster Sphäre von sechs μ_3 O-Atomen verzerrt oktaedrisch koordinierte Natriumion. Der Durchmesser (1.98 Å) des von gegenüberliegenden μ_3 O-Atomen begrenzten Hohlraums entspricht nahezu dem doppelten Ionenradius von Natrium (2.04 Å). (Abstände: $\text{Na}-\mu_3\text{O}$ 2.372 = a ^[17], $\text{Na}-\mu_2\text{O}$ 3.504, $\text{Na}-\mu_1\text{O}$ 4.998 Å).

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Liganden Triphos und Triethanolamin ist darauf zurückzuführen, daß dieses ein vierzähniger Ligand ist und außerdem Phosphordonoren in der Regel nicht verbrückend wirken, wohingegen Sauerstoffdonoren μ_2 - und μ_3 -Verknüpfungen eingehen. Beim templatgestützten Selbstaufbau einer supramolekularen Struktur wird nach Lehn^[11a] von mehreren möglichen Kombinationen von Bausteinen diejenige verwirklicht, die zum besten Rezeptor für das Substrat führt. Demnach entsteht von allen denkbaren Oligomeren möglicherweise nur dann das hexacyclische **3**, wenn Natriumionen anwesend sind. In Gegenwart von Kationen mit anderen Ionenradien als dem von Natrium sind demnach auch andere Strukturen zu erwarten.

Um diese Hypothese zu prüfen, haben wir Triethanolamin **2** mit Lithiumhydrid und Eisen(III)-chlorid umgesetzt. Das FAB-MS-Spektrum (FAB = Fast Atom Bombardment) des Reaktionsproduktes enthält zwar bei $m/z = 815$ einen Peak, der dem Molekülion $[\text{Li} \subset \text{Fe}_6\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}_6]^+$ entspricht und der auf die Bildung eines Vierkernkomplexes^[18] hindeutet, als Hauptprodukt entsteht aber der zu **3** isostrukturelle^[16] Sechs-kernkomplex $[\text{Li} \subset \text{Fe}_6\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}_6]\text{Cl}$ **4** mit Lithium anstelle von Natrium im Molekülzentrum. (Abstände: $\text{Li}-\mu_3\text{O}$ 2.256, $\text{Li}-\mu_2\text{O}$ 3.505, $\text{Li}-\mu_1\text{O}$ 4.975 Å. Hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich die Eisengrundgerüste in **3** und **4** minimal, siehe Abb. 1.)

Mehr Erfolg hatten wir, als wir Triethanolamin **2** mit Caesiumcarbonat und Eisen(III)-chlorid umsetzen. Eine Kristallstrukturanalyse des Reaktionsproduktes **5** ergab, daß es sich



hierbei um einen ringförmigen Eisen(III)-Komplex mit [16]Metallakrone-8-Struktur handelt, mit einem Caesiumion im Zentrum und Chlorid als Gegenion (Abb. 3). Die acht Eisen-atome des annähernd zentrosymmetrischen Kations

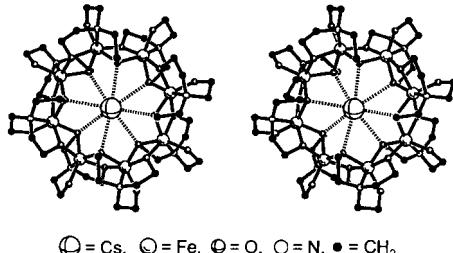
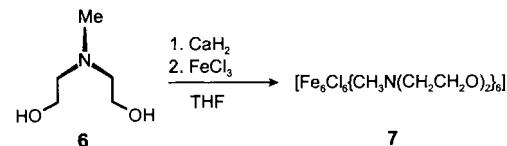


Abb. 3. PLUTON-Stereodarstellung des Kations von **5** im Kristall (ohne H-Atome, Sicht entlang der kristallographischen S_8 -Achse). Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden das Chloridion und die Kristallsolvensmoleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] (Mittelwerte) von **5**: Fe-N 2.259, Fe- μ_1 O 1.885, Fe- μ_2 O_{ipso} 2.007, Fe- μ_2 O_{vic.} 1.989, Fe- μ_3 O_{ipso} 2.018, Fe- μ_3 O_{vic.} 2.005; μ_3 O_{ipso}-Fe- μ_2 O_{vic.} 75.37, μ_2 O_{vic.}-Fe- μ_1 O 93.29, μ_1 O-Fe- μ_2 O_{ipso} 98.49, μ_2 O_{ipso}-Fe- μ_3 O_{ipso} 100.06.

[Cs \subset Fe₈{N(CH₂CH₂O)₃}₈]⁺ von **5** befinden sich in den Ecken eines nahezu regulären Achtecks. Die Fe-Fe-Abstände liegen im Bereich von 3.143 bis 3.162 \AA , die Innenwinkel des Achtecks zwischen 135.17 und 133.33°. Der Durchmesser, definiert als der mittlere Abstand zweier gegenüberliegender Eisenatome, beträgt 8.224 \AA . Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre der Eisenatome setzt sich aus einem Stickstoffdonor, einem μ_1 - und je zwei μ_2 - und μ_3 -Sauerstoffdonoren zusammen. Von den insgesamt vierundzwanzig Sauerstoffatomen befinden sich jeweils acht in den Ecken dreier Paare gegeneinander um 45° verdrehter Quadrate (Abb. 2, rechts). Die Ebenen der Quadrate liegen paarweise etwa im gleichen Abstand parallel ober- und unterhalb der von den Eisenatomen aufgespannten Achtringebene und haben mit dieser die S_8 -Achse gemeinsam. Das Caesiumion liegt senkrecht über dem Zentrum des Kations von **5**. Es ist um ca. 0.5 \AA in Richtung auf das Chloridgegenion verschoben und in erster Sphäre von den acht μ_3 O-Atomen quadratisch-antiprismatisch koordiniert (mittlere Abstände: Cs- μ_3 O 3.291, Cs- μ_2 O 4.358, Cs- μ_1 O 5.939 \AA). Der Abstand zwischen dem Caesium- und dem Chloridion beträgt 3.446(9) \AA .

Bemerkenswert an den Kationen von **3** und **5** ist, daß zu ihrer Bildung der spontane und korrekte Zusammenschluß von 13 bzw. 17 Komponenten erforderlich ist. Somit erfüllen beide Kationen die drei elementaren Kriterien Erkennung, Orientierung und Abbruch, die für die Entstehung eines programmierten supramolekularen Systems erforderlich sind. Den Komplexen **3** und **5** ist weiterhin gemeinsam, daß die μ_1 O-Atome nicht zur Existenz der sechs- bzw. achtkernigen Strukturen beitragen. Sie fungieren lediglich als Donoratome zur koordinativen Absättigung der Eisenatome. Diese Funktion sollten jedoch auch andere Donoren, z. B. Chloridionen, übernehmen können.

Wir haben daher *N*-Methyl-diethanolamin **6** mit Calciumhydrid und Eisen(III)-chlorid umgesetzt und vom Produkt eine Kristallstrukturanalyse angefertigt.^[16] Demnach liegt **7** im Kristall als



leerer, neutraler Eisen(III)-Komplex mit [12]Metallakrone-6-Struktur vor (Abb. 4). Die sechs Eisenatome des zentrosymmetrischen Neutralmoleküls [Fe₆{H₃CN(CH₂CH₂O)₂}₆]Cl₆ **7**

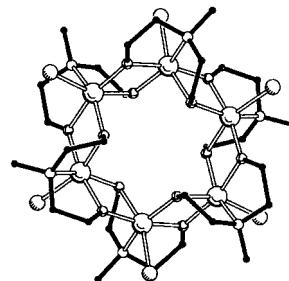


Abb. 4. PLUTON-Darstellung von **7** im Kristall (ohne H-Atome, Sicht entlang der kristallographischen S_6 -Achse). Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden die Kristallsolvensmoleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] (Mittelwerte): Fe-N 2.264, Fe-Cl 2.322, Fe- μ_2 O_{ipso} 2.008, Fe- μ_2 O_{vic.} 1.980, Fe- μ_2 O_{ipso} 2.026, Fe- μ_2 O_{vic.} 1.972; μ_2 O_{ipso}-Fe- μ_2 O_{vic.} 74.9, μ_2 O_{vic.}-Fe-Cl 92.0, Cl-Fe- μ_2 O_{ipso} 99.8, μ_2 O_{ipso}-Fe- μ_2 O_{ipso} 94.9.

sind in den Ecken eines nahezu regulären Sechsecks angeordnet. Die Fe-Fe-Abstände liegen im Bereich von 3.167 bis 3.185 \AA , die Innenwinkel des Sechsecks zwischen 118.51 und 120.75°. Der Durchmesser des Sechsecks beträgt 6.361 \AA . Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre der Eisenatome setzt sich aus einem Stickstoffdonor, einem Chloridion und vier μ_2 -Sauerstoffdonoren zusammen.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Man versetzt eine Suspension von 20 mmol (0.48 g) Natriumhydrid (für **3**), 20 mmol (0.16 g) Lithiumhydrid (für **4**), 15 mmol (5.30 g) Caesiumcarbonat (für **5**) oder 7.5 mmol (0.32 g) Calciumhydrid (für **7**) in 200 mL wasserfreiem THF mit 5 mmol (0.65 mL) **2** (für **3**, **4**, **5**) oder 5 mmol (0.60 mL) **6** (für **7**), röhrt 1 h bei 20 °C, gibt tropfenweise eine Lösung von 5 mmol (0.81 g) wasserfreiem Eisentrichlorid zu, röhrt 4 d bei 20 °C und sammelt den entstandenen Niederschlag auf einer Fritte. Im Falle von **3** und **4** extrahiert man den Feststoff mit 150 mL DMSO, setzt 200 mL Chloroform und 100 mL Pentan zu und sammelt den gelben, mikrokristallinen Niederschlag auf einer Fritte. Im Falle von **5** und **7** extrahiert man den Feststoff mit 300 mL Dichlormethan und erhält nach Verdampfen des Lösungsmittels ein gelbes, mikrokristallines Pulver. Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

3·6CHCl₃: Ausbeute: 0.94 g (57%); bernsteinfarbene, quaderförmige Kristalle aus Chloroform/DMSO (1/1) durch Eindiffundieren von Pentan (Gasphase, 20 °C); Schmp. > 240 °C (Zers.); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2860, 1462 cm^{-1} ; Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe, aufgenommen bei 77 K: ΔE_Q = 1.05 mm s^{-1} , δ = 0.47 mm s^{-1} ; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1235 [Na \subset Fe₆{N(CH₂CH₂O)₃}₆]⁺.

4·6CHCl₃: Ausbeute: 0.90 g (55%); bernsteinfarbene, quaderförmige Kristalle aus Chloroform/DMSO (1/1) durch Eindiffundieren von Pentan (Gasphase, 20 °C); Schmp. > 240 °C (Zers.); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2857, 1467 cm^{-1} ; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1219 [Li \subset Fe₆{N(CH₂CH₂O)₃}₆]⁺.

5·2CH₂Cl₂·2CHCl₃: Ausbeute: 0.61 g (45%); bernsteinfarbene Blättchen aus Chloroform durch Eindiffundieren von Pentan (Gasphase, 20 °C); Schmp. >220 °C (Zers.); 1R (KBr): $\bar{\nu}$ = 2850, 1462 cm⁻¹; Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe, aufgenommen bei 77 K: ΔE_Q = 0.91 mm s⁻¹, δ = 0.47 mm s⁻¹; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1749 [Cs \leftarrow Fe₈[N(CH₂CH₂O)₃]₈]⁺.

7·2CHCl₃: Ausbeute: 0.16 g (13%); gelbgrüne Rauten aus Chloroform durch Eindiffundieren von Pentan (Gasphase, 20 °C); Schmp. >240 °C (Zers.); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2863, 1457 cm⁻¹; FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z*: 1215 [Fe₈Cl₃{H₃CN(CH₂CH₂O)₂}₈]⁺.

Eingegangen am 16. Mai 1997 [Z10448]

Stichwörter:

Eisen · Kronenverbindungen · Metallakronenether · Templa-synthesen

- [1] E. Winterfeldt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, *44*, 1217–1218.
- [2] C. M. Flynn, Jr., *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 31–41.
- [3] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823–832, zit. Lit.
- [4] R. R. Crichton, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 53–62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 57–65.
- [5] C. Benelli, S. Parsons, G. A. Solan, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1967–1970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1825–1828; A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, *ibid.* **1995**, *107*, 2862–2864 bzw. **1995**, *34*, 2716–2718.
- [6] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, N. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143; M. W. Wemple, D. Adams, K. S. Hagen, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1591–1593; H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. da Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 301–317; D. P. Goldberg, A. Caneschi, S. J. Lippard, *ibid.* **1993**, *115*, 9299–9300; R. Cortés, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1934–1936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1810–1812.
- [7] A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, E. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2363–2364.
- [8] B. Grossmann, J. Heinze, E. Herdtweck, F. H. Köhler, H. Nöth, H. Schwenk, M. Spiegler, W. Wachter, B. Weber, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 384–386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 387–389; H. Plenio, *ibid.* **1997**, *109*, 358–360 bzw. **1997**, *36*, 348–351.
- [9] R. W. Saalfrank, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2353–2354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2209–2210.
- [10] V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. W. Kampf, A. Barwinski, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 83–177; W. Hayes, J. F. Stoddart in *Large Ring Molecules* (Hrsg.: J. A. Semlyen), Wiley, New York, **1996**, S. 433ff.; I. Haiduc, R. B. King in *Large Ring Molecules* (Hrsg.: J. A. Semlyen), Wiley, New York, **1996**, S. 525ff.; A. J. Stemmler, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3011–3013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2841–2843; A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, *ibid.* **1995**, *107*, 511–513 bzw. **1995**, *34*, 467–469; A. J. Blake, R. O. Gould, C. M. Grant, P. E. Y. Milne, D. Reed, R. E. P. Winpenny, *ibid.* **1994**, *106*, 208–210 bzw. **1994**, *33*, 195–197; A. J. Blake, R. O. Gould, P. E. Y. Milne, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1453–1455; A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *ibid.* **1994**, *2363*–*2364*; A. J. Stemmler, A. Barwinski, M. J. Baldwin, V. Young, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11962–11963; A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1379–1387.
- [11] a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Braun, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840; B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, im Druck; b) 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*, 2206–2208.
- [12] a) R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihls, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 993–995; b) 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; c) T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *ibid.* **1996**, *108*, 1166–1168 bzw. **1996**, *35*, 1084–1086.
- [13] R. W. Saalfrank, A. Dresel, V. Seitz, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, No. 12.
- [14] a) R. W. Saalfrank, O. Struck, M. G. Davidson, R. Snaith, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2489–2492; b) R. W. Saalfrank, O. Struck, K. Peters, H. G. von Schnerring, *ibid.* **1993**, *126*, 837–840; c) R. W. Saalfrank, O. Struck, K. Nunn, C.-J. Lurz, R. Harbig, K. Peters, H. G. von Schnerring, E. Bill, A. X. Trautwein, *ibid.* **1992**, *125*, 2331–2335; d) R. W. Saalfrank, O. Struck, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 5–11.
- [15] S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2983–2984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2808–2809. Vgl. hierzu auch: D. Burdinski, F. Birkelbach, M. Gerdan, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 963–964; P. Chaudhuri, M. Winter, P. Fleischhauer, W. Hasse, U. Flörke, H.-J. Haupt, *ibid.* **1990**, 1728–1730; C. Krebs, M. Winter, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *ibid.* **1995**, 1913–1915.
- [16] Kristallstrukturanalysen: Nonius MACH3; Mo_K-Strahlung, λ = 0.71073 Å; die Strukturen wurden mit Direkten Methoden [19] gelöst und mit voller Matrix nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen *F*² verfeinert [20]. Die Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell in idealisierten Positionen fixiert. Eine Absorptionskorrektur wurde mit Ψ -scans durchgeführt. – 3: C₅₆H₇₂ClFe₈N₆NaO₁₈·6CHCl₃; *M*_r = 1986.74; trigonal, *R*³; Kristallabmessungen 0.30 × 0.30 × 0.30 mm³; *a* = *b* = 19.177(3), *c* = 17.484(4) Å; α = β = 90°, γ = 120°; *V* = 5569(2) Å³; *T* = 173(2) K; *Z* = 3; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.777 Mg m⁻³; Ausschnitt des reziproken Gitters $-20 < h < 0$, $-20 < k < 0$, $-21 < l < 21$; θ = 2.63–25.97°; 2648 gemessene Reflexe, davon 2421 unabhängige; Reflexe mit *I* > 2σ(*I*): 1735, *R*₁ [*I* > 2σ(*I*)]: 0.0409, *wR*₂: 0.0939; *R*₁ (alle Daten): 0.0748, *wR*₂: 0.1102; max./min. Restelektronendichte: 0.550/−0.633 e Å⁻³. – 4: C₅₆H₇₂ClFe₆LiN₆O₁₈·6CHCl₃; *M*_r = 1970.69; trigonal, *R*³; Kristallabmessungen 0.30 × 0.30 × 0.25 mm³; *a* = *b* = 19.103(2), *c* = 17.453(4) Å; α = β = 90°, γ = 120°; *V* = 5516(2) Å³; *T* = 173(2) K; *Z* = 3; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.780 Mg m⁻³; Ausschnitt des reziproken Gitters $-22 < h < 0$, $0 < k < 19$, $0 < l < 20$; θ = 2.64–24.98°; 1186 gemessene Reflexe, davon 1184 unabhängig; Reflexe mit *I* > 2σ(*I*): 988, *R*₁ [*I* > 2σ(*I*)]: 0.0493, *wR*₂: 0.1641; *R*₁ (alle Daten): 0.0632, *wR*₂: 0.1844; max./min. Restelektronendichte: 0.830/−0.664 e Å⁻³. – 5: C₄₈H₉₆ClCsFe₈N₈O₂₄·2CHCl₃, 2CH₂Cl₂; *M*_r = 2193.08; monoklin, *P*₂/*n*; Kristallabmessungen 0.30 × 0.20 × 0.20 mm³; *a* = 17.684(4), *b* = 13.034(3), *c* = 19.359(4) Å; β = 90.53(3)°; *V* = 4462(2) Å³; *T* = 173(2) K; *Z* = 2; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.632 Mg m⁻³; Ausschnitt des reziproken Gitters $0 < h < 20$, $0 < k < 14$, $-22 < l < 22$; θ = 2.78–23.97°; 6969 gemessene Reflexe, davon 6969 unabhängig; Reflexe mit *I* > 2σ(*I*): 3273, *R*₁ [*I* > 2σ(*I*)]: 0.1059, *wR*₂: 0.2610; *R*₁ (alle Daten): 0.2219, *wR*₂: 0.3120; max./min. Restelektronendichte: 1.851/−1.219 e Å⁻³. In der asymmetrischen Einheit befindet sich jeweils ein Molekül Chloroform und Methylenchlorid ohne Kontakt zum Eisenkomplex. Das Chloroformmolekül ist auf zwei Positionen fehlgeordnet mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 65.35%. Der Datensatz erlaubte nur eine isotrope Verfeinerung der Solvensmoleküle unter Verwendung von distanzen Restraints für die C-Cl-Bindungen. – 7: C₃₀H₆₆Cl₆Fe₆N₈O₁₂·2CHCl₃; *M*_r = 1489.42; monoklin, *P*₂(1)/*c*; Kristallabmessungen 0.15 × 0.15 × 0.10 mm³; *a* = 13.9130(9), *b* = 18.701(5), *c* = 11.305(4) Å; β = 106.04(2)°; *V* = 2827.1(14) Å³; *T* = 173(2) K; *Z* = 2; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.750 Mg m⁻³; Ausschnitt des reziproken Gitters $0 < h < 16$, $-22 < k < 0$, $-13 < l < 12$; θ = 2.33–24.97°; 5172 gemessene Reflexe, davon 4960 unabhängig; Reflexe mit *I* > 2σ(*I*): 2664, *R*₁ [*I* > 2σ(*I*)]: 0.0731, *wR*₂: 0.1849; *R*₁ (alle Daten): 0.1745, *wR*₂: 0.2285; max./min. Restelektronendichte: 1.234/−1.320 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100097 (3) and CCDC-100472 (4, 5 und 7)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können 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). Für eine Rot-grün-Stereodarstellung von 3 siehe <http://derioc1.organik.uni-erlangen.de/saalfrank/>.
- [17] Bisher ist es nicht gelungen, den Komplex [Li \leftarrow Fe₄[N(CH₂CH₂O)₃]₄]Cl in Substanz zu isolieren.
- [18] d = 2 *a* − 2 *r*₀.
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELLXL-96, Programm für die Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1996**.