

Abbildung 2. Struktur eines Moleküls **5a** im Kristall. Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C1–N1 1.335(1), C2–N2 1.395(1), C2–C4 1.490(2), C2–C3 1.365(1), N2–B1 1.559(2); B1–N2–C1 125.4(1), N2–B1–N3 107.2(1), B1–N2–C2 127.8(1), N2–C2–C4 121.7(1), N1–C1–N2 111.3(1).

leicht gestaucht, der gemittelte B–N–Abstand liegt bei 1.564 Å und entspricht somit dem erwarteten Wert für eine B–N–Bindung am sp<sup>3</sup>-Boratom.

Die oligomeren Derivate von **3–5** sollten in Anlehnung an die Arbeiten von Arduengo et al.,<sup>[4]</sup> Herrmann et al.<sup>[5]</sup> sowie Fehlhammer et al.<sup>[6]</sup> ein hohes Potential bezüglich einer Deprotonierung zum Carben mit anschließender Bildung stabiler Metallcarbenkomplexe bieten. Besonders sind die Tetramere **3a–5a** für porphyrinartige Metallkomplexe interessant. Kürzlich konnten wir verschiedene Boran-substituierte Imidazol-2-yliden-Komplexe herstellen und strukturell charakterisieren.<sup>[7]</sup>

### Experimentelles

Tetrameres und pentameres 1-Imidazolylboran **3a, b**: Zu 3.76 g (26.8 mmol) **1a** in 150 mL THF werden 50 mL einer 0.55 M BH<sub>2</sub>Cl-Lösung in 2 h bei 0 °C getropft und es wird 3 h gerührt. Nach 15 h wird die entstandene Lösung auf 20 mL eingeeengt und über eine G3-Umkehrfritte, die 3 cm hoch mit SiO<sub>2</sub> gefüllt war, filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet: 1.83 g (85 %) **3a, b**, farbloses Gemisch (Schmp. 70–80 °C). Säulenchromatographische Aufarbeitung: SiO<sub>2</sub> (0.04–0.06 mesh, 15 h im Hochvakuum getrocknet) als stationäre Phase, Et<sub>2</sub>O/Hexan (1/1) als Eluens, –25 °C; Detektion per DC (SiO<sub>2</sub>) und Iodkammer sowie GC-MS-Analyse. **3a**: EI-MS: *m/z* (%): 319 (100) [*M*<sub>4</sub>–H]<sup>+</sup>, 239 (28) [*M*<sub>3</sub>–H]<sup>+</sup>, 173 (34) [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>B<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 159 (34) [*M*<sub>2</sub>–H]<sup>+</sup>, 93 (34) [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H[<sup>11</sup>B]-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 3.4 (s, br., 2 H, BH<sub>2</sub>), 7.00 (s, 2 H, 4,5-H), 7.29 (s, 1 H, 2-H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 124.1 (s, C-4,5), 137.6 (s, C-2); <sup>11</sup>B-NMR (64 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –9.1 (t, <sup>2</sup>J(B,H) = 99.3 Hz); HR-EI-MS: *m/z* ber. für <sup>12</sup>C<sub>12</sub><sup>1</sup>H<sub>10</sub><sup>14</sup>N<sub>8</sub><sup>11</sup>B<sub>4</sub> [*M*<sup>+</sup>–H]: 319.2105, gef.: 319.2136, Δ*m* = 3.1 mmu; **3b**: EI-MS: *m/z* (%): 398 (100) [*M*<sub>5</sub>–H]<sup>+</sup>, 319 (33) [*M*<sub>4</sub>–H]<sup>+</sup>, 173 (58) [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>B<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 93 (90) [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 6.95 (s, 2 H, 4,5-H), 7.56 (s, 1 H, 2-H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 124.6 (s, C-4,5), 140.0 (s, C-2); <sup>11</sup>B-NMR (64 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –9.5 (s).

Tetrameres 1-Imidazolyl-dimethylboran **4a**: Umsetzung analog **3a, b** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> statt THF. Ausbeute: 97 % **4a**, enthält 5 % **4b**.

Tetrameres 1-(4,5-Dimethylimidazolyl)boran **5a**: Zu 3.02 g (17.9 mmol) **1b** in 150 mL THF werden bei 0 °C in 4 h 40 mL einer 0.45 M BH<sub>2</sub>Cl-Lösung getropft. Die Aufarbeitung erfolgt analog der bei **3a, b**: 1.65 g (85 %) farbloses **5a**. EI-MS: *m/z* (%): 431 (55) [*M*<sub>4</sub>–H]<sup>+</sup>, 337 (8) [C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>B<sub>4</sub>N<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 229 (60) [C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>B<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 216 (28) [*M*<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 203 (12) [C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>BN<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 121 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 108 (29) [*M*]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.12 (s, 6 H,

CH<sub>3</sub>), 6.64 (s, 1 H, 2-H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.2 (s, CH<sub>3</sub>), 128.1 (s, C-4,5), 135.3 (s, C-2); <sup>11</sup>B-NMR (64 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –11.8 (s, br.).

Eingegangen am 16. August 1999 [Z13879]

- [1] a) K.-D. Müller, L. Komorowski, K. Niedenzu, *Syn. React. Inorg. Chem.* **1978**, 149–154; b) I. A. Boenig, W. R. Conway, K. Niedenzu, *Syn. React. Inorg. Chem.* **1975**, 5, 1–5.
- [2] B. F. Spielvogel, R. F. Bratton, C. G. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8997–8598.
- [3] Strukturdaten von **3b**: monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*a*, *a* = 18.315(9), *b* = 16.547(8), *c* = 20.456(10) Å, β = 115.84(2)°, *V* = 5580(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8. 7769 unabhängige Reflexe (4227 beobachtet, *I* > 2σ(*I*)). Die Messung wurde an einem Vierkreisdiffraktometer (MoK<sub>α</sub>-Strahlung, ω-Scan, *T* = –60 °C) durchgeführt. *R*<sub>1</sub> = 0.0842, *wR*<sub>2</sub> = 0.2150. Strukturdaten von **5a**: monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c*, *a* = 12.5847(2), *b* = 17.7859(3), *c* = 11.4299(2), β = 106.3090(10)°, *V* = 2455.41(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4. 5999 unabhängige Reflexe (4691 beobachtet, *I* > 2σ(*I*)), *R*<sub>1</sub> = 0.0552, *wR*<sub>2</sub> = 0.1254. Die Messung wurde an einem Bruker-AXS-Flächenzähler (MoK<sub>α</sub>-Strahlung, ω-Scan, *T* = –100 °C durchgeführt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS86) und die Verfeinerung mit allen gemessenen Reflexen gegen *F*<sup>2</sup> (SHELXL97).<sup>[8]</sup> Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-133110 (**3b**) und -133111 (**5a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [4] A. J. Arduengo, J. R. Göhrlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027–11028, zit. Lit.
- [5] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162–2187, zit. Lit.
- [6] U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 333–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 310–312.
- [7] a) A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843–849; b) A. Wacker, Dissertation, Universität Heidelberg, **1999**.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS86, Universität Göttingen, **1986**; G. M. Sheldrick, SHELXL97, Universität Göttingen, **1997**.

## Nitrophenolat als Baustein für Lanthanoidketten und -cluster\*\*

Markus R. Bürgstein und Peter W. Roesky\*

Anorganische Cluster stehen ungebrochen im Blickpunkt des Interesses, da sie das Bindeglied zwischen der Chemie des molekularen und des festen Zustandes darstellen und sie wertvolle Werkzeuge zum Verständnis der größenabhängigen physikalischen Eigenschaften elektronischer Materialien sind.<sup>[1]</sup> Während die Cluster-Chemie der Übergangsmetalle

[\*] Priv.-Doz. Dr. P. W. Roesky, M. R. Bürgstein  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-661-921  
E-mail: roesky@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. D. Fenske.

mittlerweile gut untersucht ist und riesige Cluster vor allem des Molybdäns,<sup>[2]</sup> Kupfers<sup>[3]</sup> und Silbers<sup>[4]</sup> isoliert wurden, ist die entsprechende Chemie der Lanthanoide eher unterentwickelt.<sup>[5]</sup> In letzter Zeit gab es systematische Studien über Lanthanoid-Cluster des Schwefels, Selens und Tellurs,<sup>[6]</sup> doch wurden die meisten der Lanthanoid-Sauerstoff-Cluster durch unerwartete Synthesewege wie Zersetzung von als Lösungsmittel verwendeten Ethern,<sup>[7]</sup> Zersetzung von Schliffett<sup>[8]</sup> oder Reaktion mit Spuren von Wasser in der Reaktionsmischung erhalten.<sup>[9]</sup> Im Verlauf unserer Untersuchungen entdeckten Zheng et al. eine systematische Synthese von fünfzehnkernigen Lanthanoid-Tyrosin-Clustern in Wasser.<sup>[10]</sup>

Wir berichten hier über die systematische Synthese von Lanthanoid-Sauerstoff-Clustern durch partielle Hydrolyse einer wasserempfindlichen Reaktionsmischung. Um dieses Syntheseziel zu erreichen, waren wir vor allem an Liganden interessiert, die in verschiedenen Koordinationsarten vorliegen können. Während unserer Untersuchungen stellte sich heraus, dass dieses Ziel durch den Einsatz von *o*-Nitrophenolat erreicht werden kann. Die Transmetallierung von Kalium-*o*-nitrophenolat mit wasserfreiem Yttrium- und Lutetiumtrichlorid in THF unter Ausschluss von Luft und anschließende Kristallisation aus THF/Pentan (1:4) führt zu unendlichen Ketten von **1a** (Ln = Y) und **1b** (Ln = Lu).



Die neuen Komplexe wurden durch übliche spektroskopische Methoden charakterisiert. Außerdem wurden die Festkörperstrukturen sowohl von **1a** als auch von **1b** (Abbildung 1 a) durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt.<sup>[11]</sup> Beide Verbindungen sind isostrukturell. Das Lanthanoidion von **1** ist von vier *o*-Nitrophenolat-Ionen umgeben, die als zweizählige Liganden fungieren. Folglich ist jedes Lanthanoidion achtfach koordiniert. Trotzdem treten zwei verschiedene Koordinationsarten des *o*-Nitrophenolatliganden in **1** auf, da die Nitrogruppe entweder auf der linken oder auf der rechten Seite der Kette liegen kann. Der Unterschied der Koordinationssphäre um das Lanthanoidion in **1** ist somit in den verschiedenen Orientierungen der Liganden um das metallische Zentrum zu sehen. (Die Ln-O-Bindungslängen betragen für Ln-OR: **1a**: 221.1(8)–231.8(9), **1b**: 219.5(12)–232.4(11) pm; für Ln-ONO: **1a**: 231.5(8)–249.7(8), **1b**: 234.7(11)–250.4(9) pm.) Zwischen den  $[(\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{Ln}]^-$ -Ionen befinden sich die Kaliumionen; jedes ist von vier bis sechs Nitrogruppen umgeben.<sup>[12]</sup> Ferner koordiniert an drei der vier Kaliumionen ein Äquivalent THF, wohingegen das vierte Äquivalent THF nicht an ein Metallion koordiniert ist.

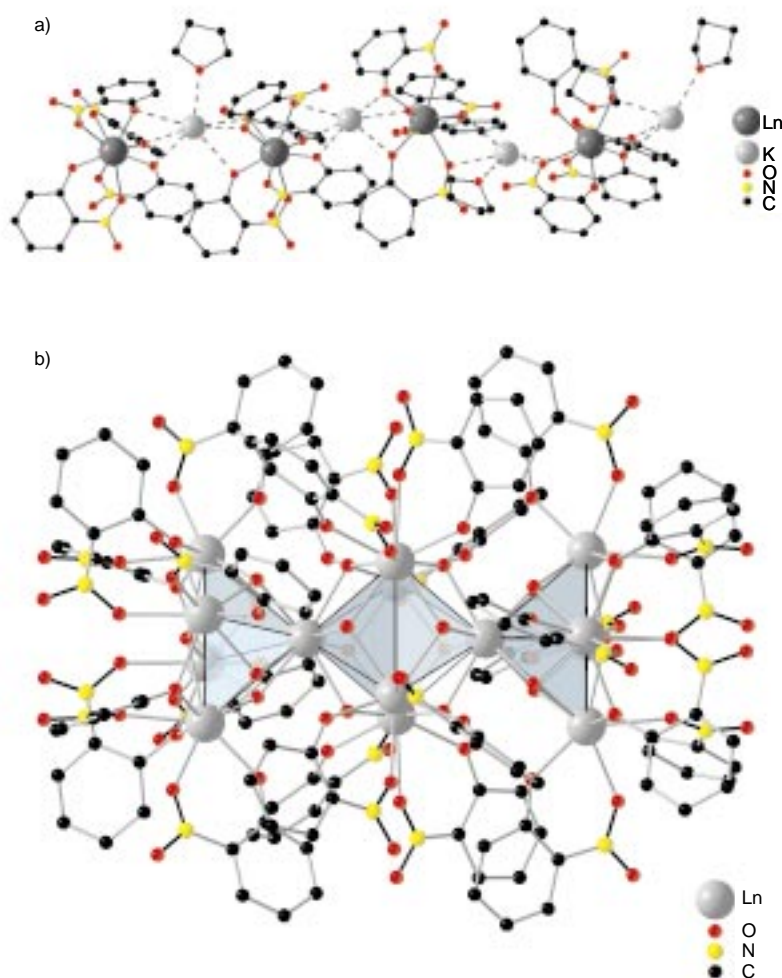
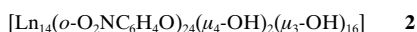
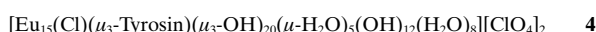
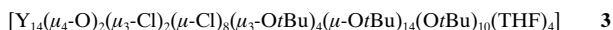


Abbildung 1. a) Festkörperstruktur von **1** (ohne Wasserstoffatome). Gezeigt ist eine Einheit einer unendlich ausgedehnten Kette (Ln = Y, Lu). b) Festkörperstruktur von **2** (ohne Wasserstoffatome; Ln = Er, Yb).

Unter denselben Reaktionsbedingungen wie für die Synthese von **1**, aber durch Kristallisation an Luft, werden vierzehnkernige Cluster von **2a** (Ln = Er) oder **2b** (Ln = Yb) als orangefarbene Kristalle erhalten (Abbildung 1 b). Für



beide Verbindungen wurde die Struktur im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt.<sup>[13]</sup> Unseres Wissens sind sie nach **3**<sup>[14]</sup> und **4**<sup>[10]</sup> die größten bekannten Lanthanoid-Cluster.<sup>[5]</sup>



**2** ist ein hochsymmetrisches Molekül, das kristallographische  $D_4$ -Symmetrie aufweist. Das  $\text{Ln}_{14}$ -Gerüst von **2** kann als eine Kette von drei eckenverknüpften Ln-Oktaedern beschrieben werden, wobei an den beiden äußeren Oktaedern jeweils eine Ecke fehlt. Die Oktaeder sind um  $45^\circ$  gegeneinander verdreht. Jede Dreiecksfläche dieser Oktaeder ist

durch eine  $\mu_3$ -OH-Gruppe überdacht (Abbildung 1b). Die beiden eckenverbrückenden Lanthanoidionen sind von acht  $\mu_3$ -OH-Gruppen quadratisch-antiprismatisch umgeben. Im Unterschied zu den bekannten  $[M_6X_8]^{n+}$ -Clustern wie  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ <sup>[15]</sup> wird in **2** keine Metall-Metall-Bindung beobachtet. In den äußeren Oktaedern von **2** ist jeweils ein Sauerstoffatom von vier Lanthanoidionen umgeben, sodass die Sauerstoffatome  $\mu_4$ -artig gebunden sind. Die  $\mu_4$ -Sauerstoffatome befinden sich 52 pm außerhalb der  $Ln_4$ -Ebene.<sup>[16]</sup> Die Ln-O-Bindungslängen für Ln- $\mu_4$ -O betragen 250.9(3) (**2a**) und 247.5(3) pm (**2b**). Jedes der zwölf nicht verbrückenden Lanthanoidionen wird durch zwei *o*-Nitrophenolat-Liganden koordiniert. Die Vielseitigkeit des *o*-Nitrophenolats als Ligand wird durch die verschiedenen Koordinationsarten, die in **2** beobachtet werden, demonstriert (Abbildung 1b).

Zwar sind keine strukturellen Untersuchungen über Lanthanoid-*o*-nitrophenole bekannt, doch gibt es eine Vielzahl von Arbeiten über Lanthanoid-Pikrate.<sup>[17]</sup> Die meisten dieser Verbindungen, die in Wasser synthetisiert wurden, sind ein- oder zweikernige Komplexe.

Während die meisten der Lanthanoid-Sauerstoff-Cluster anscheinend durch partielle Hydrolyse der Reaktionsmischung entstehen und ihre Synthese schwer zu reproduzieren ist, konnten wir **2** mehrmals und unter Verwendung verschiedener Chargen von Lösungsmitteln und Ausgangsverbindungen herstellen.<sup>[18]</sup> Sowohl **1** als auch **2** konnten nur durch die Reaktion von Kalium-*o*-nitrophenolat mit den Chloriden der schwereren Lanthanoide bzw. Yttrium erhalten werden. Dagegen wurde keine Reaktion von Kalium-*o*-nitrophenolat mit  $LaCl_3$  in THF beobachtet. Da  $LaCl_3$  schlechter in THF löslich ist als die schwereren Lanthanoidtrichloride, ist dies nicht überraschend.

Die Reaktion von Kalium-*o*-nitrophenolat mit wasserfreiem Yttriumchlorid und einigen Trichloriden der kleineren Lanthanoide führt zu ungewöhnlichen Produkten. In Abwesenheit von Luft wurden unendlich ausgedehnte Ketten erhalten, wohingegen die Kristallisation an Luft zu vierzehnkernigen Lanthanoidclustern führt. Unseres Wissens ist dieser Gerüstaufbau der Cluster in der Koordinationschemie einzigartig.

### Experimentelles

**1** und **2**: In einer Stickstoffatmosphäre werden 25 mL THF bei Raumtemperatur zu einer Mischung von 2.0 mmol  $LnCl_3$  und 1.063 g (6 mmol) Kalium-*o*-nitrophenolat gegeben. Die Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung filtriert und eingeengt.

**1**: Die Lösung wird mit Pentan überschichtet ( $\rightarrow$ THF/Pentan=1:4). Nach einem Tag werden orangefarbene Kristalle erhalten. – **1a**: Ausbeute 410 mg (37 %).  $^1H$ -NMR ( $[D_8]THF$ , 250 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 1.72–1.79 (m, THF), 3.57–3.66 (m, THF), 6.36 (t, 1 H, Ph), 6.66 (d, 1 H, Ph), 7.15 (t, 1 H, Ph), 7.73 (d, 1 H, Ph); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1598 (s) [C=C], 1537 (s) [C–NO<sub>2</sub>], 1485 (s), 1426 (s), 1319 (s), 1252 (s) [C–O], 1140 (s), 1081 (s), 1019 (m), 745 (s)  $cm^{-1}$ . C,H,N-Analyse: ber. für  $C_{112}H_{96}K_4N_{16}O_{52}Y_4$  (3010.09): C 44.69, H 3.21, N 7.45; gef.: C 44.22, H 3.55, N 7.69. – **1b**: Ausbeute 344 mg (28 %).  $^1H$ -NMR ( $[D_8]THF$ , 250 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 1.72–1.79 (m, THF), 3.57–3.66 (m, THF), 6.49 (t, 1 H, Ph), 6.70 (d, 1 H, Ph), 7.32 (t, 1 H, Ph), 7.89 (d, 1 H, Ph); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1599 (s) [C=C], 1540 (s) [C–NO<sub>2</sub>], 1502 (s), 1427 (s), 1324 (s), 1255 (s) [C–O], 1135 (s), 1083 (s), 1018 (s), 799 (s), 746 (s)  $cm^{-1}$ . C,H,N-Analyse: ber. für  $C_{112}H_{96}K_4Lu_4N_{16}O_{52}$  (3354.33): C 40.10, H 2.88, N 6.68; gef.: C 39.22, H 2.98, N 6.11.

**2**: In Gegenwart von Luft wird die Lösung mit Hexan überschichtet ( $\rightarrow$ THF/Hexan=1:4). Dann wird das Reaktionsgefäß verschlossen. Nach 12 h werden orangefarbene Kristalle erhalten. – **2a**: Ausbeute 110 mg (12 %). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3526 (m) [OH], 3106 (m), 1604 (vs) [C=C], 1541 (m) [C–NO<sub>2</sub>], 1503 (vs), 1463 (s), 1324 (vs), 1249 (vs) [C–O], 1137 (vs), 1083 (s), 799 (s) 745 (s)  $cm^{-1}$ . C,H,N-Analyse: ber. für  $C_{176}H_{178}Er_{14}N_{24}O_{98}$  (6539.06): C 32.33, H 2.74, N 5.14; gef.: C 32.72, H 2.39, N 5.24. – **2b**: Ausbeute 130 mg (14 %). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3520 (w) [OH], 3100 (w), 1604 (vs) [C=C], 1557 (s) [C–NO<sub>2</sub>], 1541 (s), 1505 (vs), 1468 (s), 1324 (vs), 1258 (vs) [C–O], 1136 (vs), 1086 (vs), 801 (s) 744 (s)  $cm^{-1}$ . C,H,N-Analyse: ber. für  $C_{176}H_{178}N_{24}O_{98}Yb_{14}$  (6619.98): C 31.93, H 2.71, N 5.08; gef.: C 31.87, H 2.64, N 5.57.

Eingegangen am 13. September 1999 [Z14004]

- [1] a) *Clusters and Colloids. From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**; b) *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds* (Hrsg.: L. J. de Jongh), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [2] A. Müller, E. Krickmeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3567–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3360–3363.
- [3] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364–1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1303–1306.
- [4] D. Fenske, N. Zhu, T. Langetepe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2784–2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2640–2644.
- [5] R. Anwender, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 619–622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 599–602.
- [6] a) D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11112–11113; b) D. Freedman, J. H. Melman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4162–4163.
- [7] H. C. Aspinall, M. R. Tillotson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2163–2164.
- [8] S. Kraut, J. Magull, U. Schaller, M. Karl, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1193–1201.
- [9] R. Anwender, F. C. Munck, T. Priermeier, W. Scherer, O. Runte, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3545–3552.
- [10] R. Wang, Z. Zheng, T. Jin, R. J. Staples, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1929–1931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1813–1815.
- [11] Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **1**:<sup>[18]</sup> **1a** ( $C_{112}H_{96}K_4N_{16}O_{52}Y_4$ ,  $M_r$  = 3010.09): Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a$  = 1213.0(2),  $b$  = 2063.2(4),  $c$  = 2597.4(5) pm,  $\alpha$  = 102.96(3),  $\beta$  = 94.34(3),  $\gamma$  = 94.77(3)°,  $T$  = 203 K,  $Z$  = 2,  $V$  = 6283(2)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho$  = 1.591 g cm<sup>−3</sup>,  $2\theta_{max}$  = 48°, 36557 gemessene Reflexe, 18671 unabhängige Reflexe ( $R_{int}$  = 0.1304). Verfeinerung gegen  $F^2$  unter Verwendung von 8511 Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1$  = 0.0859 und  $wR_2$  = 0.1853. **1b** ( $C_{112}H_{96}K_4Lu_4N_{16}O_{52}$ ,  $M_r$  = 3354.33): Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a$  = 1210.6(2),  $b$  = 2037.2(4),  $c$  = 2591.9(5) pm,  $\alpha$  = 103.00(3),  $\beta$  = 93.91(3),  $\gamma$  = 94.92(3)°,  $T$  = 203 K,  $Z$  = 2,  $V$  = 6180(2)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho$  = 1.802 g cm<sup>−3</sup>,  $2\theta_{max}$  = 50°, 42925 gemessene Reflexe, 20437 unabhängige Reflexe ( $R_{int}$  = 0.1010). Verfeinerung gegen  $F^2$  unter Verwendung von 16256 Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1$  = 0.0774 und  $wR_2$  = 0.2224.
- [12] Wir betrachten eine K-O-Wechselwirkung als koordinierend, wenn die K-O-Bindung kürzer als 300 pm ist.
- [13] Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **2**:<sup>[19]</sup> **2a** · 8 THF ( $C_{176}H_{178}Er_{14}N_{24}O_{98}$ ,  $M_r$  = 6539.06): Raumgruppe  $P4/nnc$  (Nr. 126),  $a$  = 1927.0(9),  $c$  = 3381.0(7) pm bei 203 K,  $Z$  = 2,  $V$  = 12555(4)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho$  = 1.730 g cm<sup>−3</sup>,  $2\theta_{max}$  = 45°, 19412 gemessene Reflexe, 4059 unabhängige Reflexe ( $R_{int}$  = 0.0744). Verfeinerung gegen  $F^2$  unter Verwendung von 2940 Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1$  = 0.0481 und  $wR_2$  = 0.1477. **2b** · 8 THF ( $C_{176}H_{178}N_{24}O_{98}Yb_{14}$ ,  $M_r$  = 6619.98): Raumgruppe  $P4/nnc$  (Nr. 126) mit  $a$  = 1919.7(3),  $c$  = 3465.6(7) pm bei 203 K,  $Z$  = 2,  $V$  = 12403(4)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho$  = 1.773 g cm<sup>−3</sup>,  $2\theta_{max}$  = 45°, 34864 gemessene Reflexe, 4040 unabhängige Reflexe ( $R_{int}$  = 0.0680). Verfeinerung gegen  $F^2$  unter Verwendung von 3239 Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1$  = 0.0506 und  $wR_2$  = 0.1524. In keiner der beiden Strukturen konnten die H-Atome verfeinert werden.
- [14] W. J. Evans, M. S. Sollberger, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4417–4423.
- [15] R. G. Woolley, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3519–1525.
- [16] P. Kruger, V. Mc Kee, *Chem. Commun.* **1997**, 1341–1342.

- [17] a) J. D. Ayala, L. B. Zinner, G. Vicentini, A. Del Pra, G. Bomberieri, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *211*, 161–166. b) J. M. Harrowfield, L. Weimin, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 321–337.
- [18] **2a** wurde viermal und **2b** zweimal hergestellt. Die Gitterkonstanten der erhaltenen Kristalle wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt und waren in beiden Fällen jeweils gleich.
- [19] Allgemeines zu den Kristallstrukturanalysen: Datensammlung auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer, Strukturlösung mit Patterson-Methoden (SHELXS-86 und SHELXL-93). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-134394 (**1a**), -134395 (**1b**), -136363 (**2a**) und 134397 (**2b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Molekulare Erkennung von Kohlenhydraten durch künstliche Polypyridin- und Polypyrimidinrezeptoren\*\*

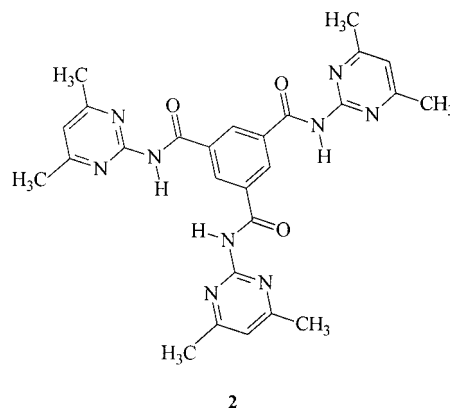
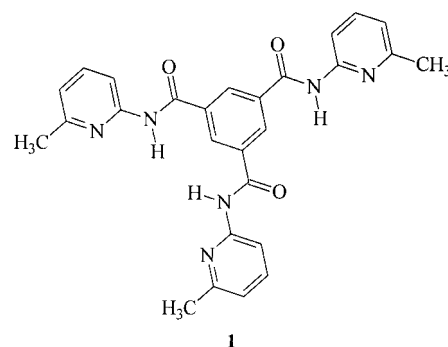
Monika Mazik,\* Heinz Bandmann und Willi Sicking

Die molekulare Erkennung von Kohlenhydraten ist eine besondere Herausforderung für die supramolekulare Chemie.<sup>[1a]</sup> Dies liegt einerseits an der dreidimensionalen Komplexität der Kohlenhydrat-Strukturen und andererseits an der Schlüsselrolle, die die Kohlenhydrate in einer Vielzahl von biologischen Prozessen spielen.<sup>[1b]</sup> Röntgenstrukturanalysen von Kohlenhydrat-Protein-Komplexen ergaben, dass die Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxygruppen sowie zwischen dem Ring-Sauerstoffatom der Zuckermoleküle und polaren Gruppen der Proteine die Hauptfaktoren sind, die die Spezifität und die Affinität der Protein-Kohlenhydrat-Wechselwirkungen bestimmen.<sup>[2]</sup> Weiterhin beeinflussen die Stapelwechselwirkungen zwischen CH-Einheiten des Zuckers und den Seitenketten von aromatischen Aminosäuren, z. B. die Indol- oder Phenolringe von Trp bzw. Tyr, die Stabilität von Protein-Kohlenhydrat-Komplexen.

Die Nachahmung dieser Wechselwirkungen könnte zu effektiven künstlichen Rezeptoren führen, die eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung von biorelevanten Materialien spielen sollten. Systematische biomimetische Studien mit synthetischen Rezeptoren sollten zu einem besseren Verständnis der Erkennung von Kohlenhydraten in biologischen Prozessen führen. Trotz intensiver Bemühungen zur Entwick-

lung von künstlichen Kohlenhydratrezeptoren<sup>[3–5]</sup> gibt es bisher nur wenige über Wasserstoffbrücken bindende Wirtmoleküle für Kohlenhydrate, die in organischen Lösungsmitteln wirksam sind. Die meisten der beschriebenen Kohlenhydratrezeptoren haben eine makrocyclische Struktur, sind nur durch mehrstufige Synthesen zugänglich und weisen oft, obwohl sie über mehrere Bindungsstellen verfügen, nur eine zweidimensionale Erkennung des Substrats auf.<sup>[6]</sup>

Wir beschreiben hier die Erkennung und Bindung von Monosacchariden durch die einfachen acyclischen Rezeptoren **1** und **2**. Diese enthalten drei Pyridinamid- oder Pyrimi-



dinamid-Untereinheiten, die über einen Phenylspacer verbunden sind. Trotz der acyclischen Struktur dieser Wirtmoleküle können sie Monosaccharide effektiv binden. Dieser Typ von Wirtmolekül enthält sowohl Positionen, die Wasserstoffbrücken bilden können, als auch  $\pi$ -Bindungen, die Stapelwechselwirkungen ermöglichen. Dadurch sollten diese Rezeptorverbindungen zur dreidimensionalen Erkennung von Zuckermolekülen befähigt sein.

Als Ausgangspunkt für das Design von Monosaccharidrezeptoren haben wir die Eignung von Polypyridin- und Polypyrimidinrezeptoren für die Erkennung von Glucopyranosiden untersucht. Zusätzlich wurden vergleichende Komplexbildungsstudien mit den Wirten **3** und **4** durchgeführt. Um die Erkennungsfähigkeit dieser Rezeptoren gegenüber Glucopyranosiden in aprotischen Lösungsmitteln wie Chloroform zu bestimmen, wurden die Octylderivate **5** und **6** ausgewählt. Die Verbindungen **1–3** wurden aus Benzol-1,3,5-tricarbonsäuretrichlorid und 2-Amino-6-methyl-pyridin,<sup>[7]</sup> 2-Amino-4,6-dimethyl-pyrimidin bzw. *p*-Toluidin hergestellt; **4** wurde durch Umsetzung von Isophthalsäuredichlorid mit 2-Amino-6-methylpyridin synthetisiert.<sup>[8, 9]</sup>

[\*] Dr. M. Mazik, Dipl.-Ing. H. Bandmann, Dipl.-Ing. W. Sicking  
Institut für Organische Chemie der Universität Essen  
Universitätsstraße 5, 45117 Essen (Deutschland)  
Fax: (+49) 201-1834259  
E-mail: monika.mazik@oc1.orgchem.uni-essen.de

[\*\*] M.M. bedankt sich beim Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Unterstützung durch ein Lise-Meitner-Stipendium. Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung (SFB 452).