

Ein Eisenrad auf einer Zintrommel: eine neuartige Anordnung einer Hexaferrocen-Einheit auf einem Zinn-Sauerstoff-Cluster^{**}

Vadapalli Chandrasekhar,* Selvarajan Nagendran, Sachin Bansal, Michael A. Kozee und Douglas R. Powell

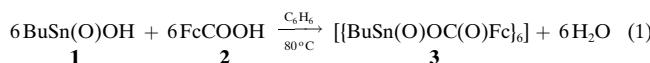
Professor Herbert W. Roesky zum 65. und Professor Samaresh Mitra zum 60. Geburtstag gewidmet

Multimetall- und Multimetalloren-Anordnungen ziehen in der letzten Zeit aus einer Reihe von Gründen Aufmerksamkeit auf sich.^[1] Kürzlich wurde die Synthese eines Dodecanickel-Carbosilan-Dendrimers^[2] und eines wagenradartigen, sechskernigen Moleküls beschrieben.^[3] Dank ihres höheren Molekulargewichts kann man diese Multimetall-Katalysatoren mit Nanomembranfiltern aus dem Reaktionsmedium abtrennen, und darum sieht man diese Verbindungen als viel versprechend für die homogene Katalyse an.^[4] Man hat auch ähnliche Synthesen von Verbindungen mit einer regelmäßigen Anordnung von Metallocenen im Allgemeinen und von Ferrocenen im Besonderen mit dem Ziel verfolgt, Substanzen mit nützlichen elektrischen, optischen, chemischen und magnetischen Eigenschaften herzustellen. Hierzu gehören auch redoxaktive Substanzen zur Modifizierung von Elektroden^[5] und solche, die als Vielelektronen-Redoxsysteme^[6] oder als Biosensoren^[7] dienen können.

Unter den Synthesewegen für Ferrocen-haltige Makromoleküle erwies sich bis jetzt die thermische und anionische Ringöffnungspolymerisation von über Hauptgruppenelementatome verbrückten [1]Ferrocenophanen als beste Methode.^[8] Einige dieser so erhaltenen Polymere zeigen interessante elektrochemische Eigenschaften, die auf eine Wechselwirkung von Eisenatomen hindeuten.^[9]

Ganz anders als lineare Polymere hat man cyclische Anordnungen von Ferrocen-Einheiten synthetisiert. Astruc et al. haben die Synthese molekularer „Bäume“ beschrieben, bei der eine $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ -Einheit als Baumstamm dient und die Äste in geeigneter Weise durch Alkylierungen „aufgepfropft“ werden können.^[10] Auf diesem Weg ließ sich ein siebenkerniger Komplex aufbauen. Jutzi et al. gelang die Synthese von Decaallylferrocen und daraus der Aufbau von dendrimerartigen Strukturen.^[11] In beiden Fällen verläuft die Synthese allerdings über viele Stufen, und Röntgenkristallstrukturen der Produkte wurden nicht beschrieben.

Wir haben uns für einen völlig anderen Ansatz entschieden, um solche Multiferrocen-Verbindungen herzustellen, und machten uns hierfür aus der zinnorganischen Chemie bekannte Reaktionen zu Nutze.^[12] Hier beschreiben wir die quantitativ verlaufende Reaktion zweier käuflicher Reaktanten zu einer thermisch stabilen Anordnung von sechs Ferrocen-Einheiten: Die Reaktion von *n*-Butylstannonsäure **1** mit Ferrocenmonocarbonsäure **2** im Verhältnis 1:1 in Benzol lieferte eine dunkelrote, als **3** identifizierte Verbindung [Gl. (1); Fc = Ferrocenyl].^[13] Man erhält das Produkt in



nahezu quantitativer Ausbeute, im Unterschied zu den Synthesen zahlreicher anderer Multiferrocenverbindungen, für die nur niedrige bis mäßige Ausbeuten angegeben werden. **3** enthält sechs Ferrocen-Einheiten und ist thermisch recht stabil; bis 244°C unterliegt die Verbindung keinerlei Veränderungen.

Die Molekülstruktur von **3** (Abbildung 1)^[14] lässt die Anordnung von sechs Ferrocen-Einheiten in der Art eines Riesenrades erkennen, die von dessen trommelartigem innerem Stannoankern getragen werden. Bei den meisten

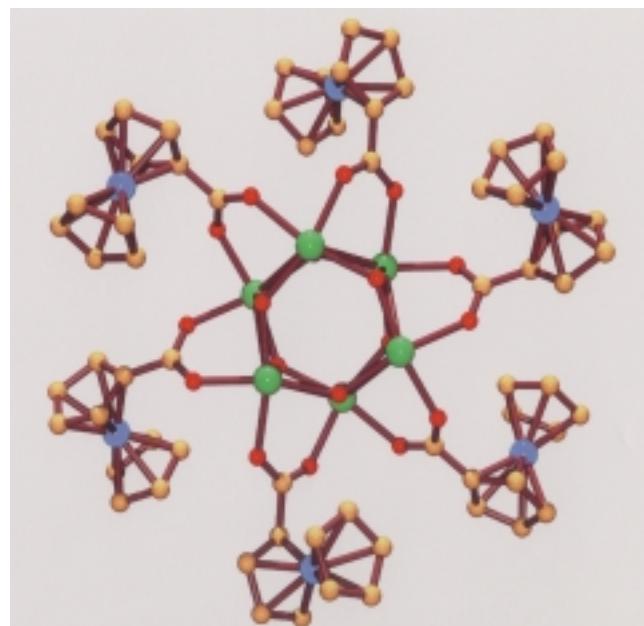


Abbildung 1. Pov-Ray-Darstellung von **3** (die *n*-Butylgruppen wurden der Übersicht wegen weggelassen). Rot: Sauerstoff, grün: Zinn, gelb: Kohlenstoff, blau: Eisen.

nichtpolymeren Ferrocenanordnungen ragen die Ferrocen-Einheiten wie Äste aus einem zentralen Baumstamm oder Kern, doch im Unterschied dazu sind hier die sechs Ferrocen-Einheiten cyclisch mit einem bestimmten Abstand zueinander angeordnet, der durch die verbindenden Zinnatome vorgegeben ist (Abbildung 2). In dieser Hinsicht erinnert **3** an eine Anordnung von sieben Ferrocen-Einheiten, die über Silylbrücken untereinander jeweils doppelt verbrückt sind.^[15]

[*] Prof. Dr. V. Chandrasekhar, S. Nagendran, S. Bansal
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology
Kanpur 208 016 (Indien)
Fax: (+91) 512-597-436
E-mail: vc@iitk.ac.in

M. A. Kozee, Dr. D. R. Powell
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Technologie, New Delhi, gefördert (Forschungsmittel für V.C.). V.C. dankt dem Homi Bhabha Fellowship Council für ein Stipendium. D.P. dankt der National Science Foundation (USA) für die Mittel für ein Röntgendiffraktometer (Förder-Nr. CHE-9709005).

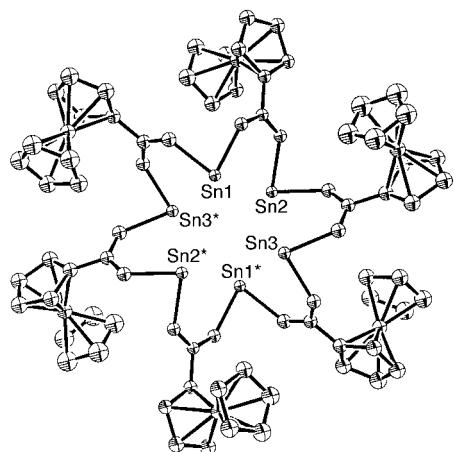


Abbildung 2. Die ORTEP-Darstellung von **3** zeigt die durch die Zinnatome gegebene relative Anordnung der sechs Ferrocen-Moleküle zueinander (der Stannoxykern wurde der Übersicht wegen weggelassen).

Die Struktur von **3** lässt erkennen, dass die Carboxylatgruppe an einer Ferrocen-Einheit an der Bindung zu zwei verschiedenen Zinnatomen je einer Distannoxy-Einheit beteiligt ist. Die Carboxylatbindung (Abbildung 3) führt zu

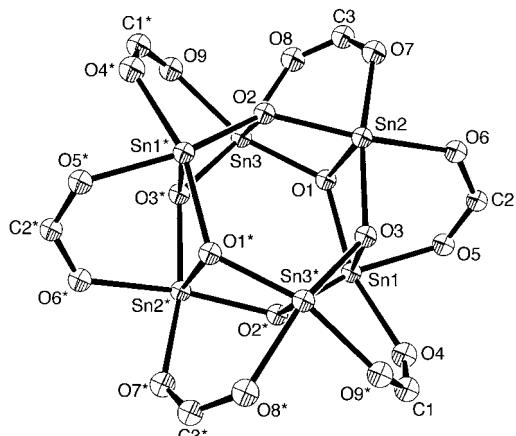


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung von **3** mit dem Stannoxykern im Zentrum und den Carboxylatgruppen als Verbindungselementen (die Ferrocenyl- und *n*-Butylgruppen wurden der Übersicht wegen weggelassen). In der Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. Ausgewählte Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für eines der beiden Moleküle: Sn1-O3 2.106(4), Sn1-O1 2.100(4), Sn1-O2* 2.079(3), Sn1-O5 2.142(3), Sn1-O4 2.161(4), C1-O4 1.271(7), C1-O9* 1.270(7); O1-Sn1-O2* 105.20(13), Sn1-O1-Sn3 132.20(17), Sn1-O3-Sn2 100.35(15), O1-Sn1-O3 77.80(14).

einer leichten Asymmetrie bei den Sn-O-Abständen, die beiden C-O-Abstände der Ferrocen-Carboxylatgruppe sind jedoch gleich lang. Die Stannoxy-Cluster im Zentrum von **3** bestehen aus zwei hexameren Sn_3O_3 -Ringen, die beide eine gefaltete, sesselförmige Konformation einnehmen. Diese Ringe sind miteinander verbunden, sodass sechs Distannoxy-Einheiten (Sn_2O_2) entstehen, die die Außenflächen des Clusters bilden. Dies sind die charakteristischen Merkmale von Stannoxy-Clustern.^[12]

Bei cyclovoltammetrischen Messungen mit **3** beobachtet man einen einzigen quasireversiblen Peak mit

$E_{1/2} = 0.73 \text{ V}$ (Referenz: SCE; Abbildung 4).^[16] Dies spricht dafür, dass alle sechs Ferrocen-Einheiten bei gleichem Potential oxidiert werden. Tabelle 1 zeigt hierzu einen Vergleich mit den $E_{1/2}$ -Werten einiger Multiferrocen-Anordnungen. Bemerkenswert an der Elektrochemie von **3** ist die

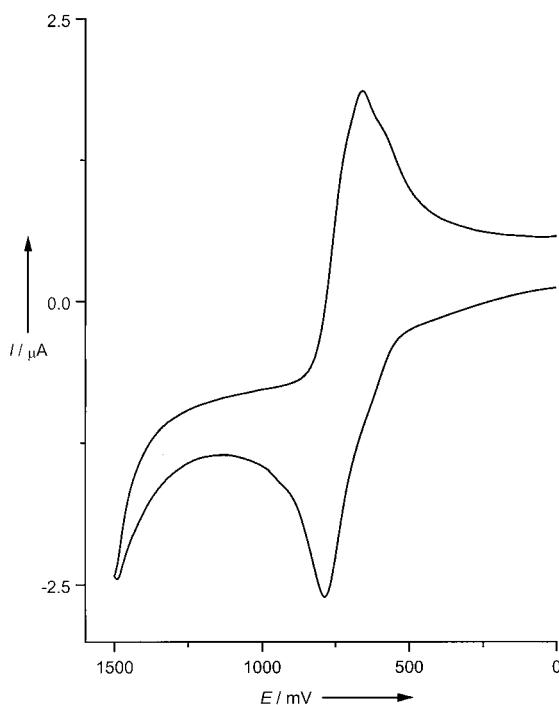


Abbildung 4. Cyclovoltammogramm von **3** bei 25 mVs^{-1} , Potential E gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE).

Reversibilität des Voltammogramms selbst nach mehreren Cyclen. Experimentell war dies bei bis zu zehn Cyclen möglich, was darauf hindeutet, dass der Cluster stabil ist und bei der Oxidation nicht zerfällt, ganz im Gegensatz zu dem von Shriver et al. beschriebenen an Ferrocen-Einheiten angebundenen Molybdän-Cluster $\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\{\text{O}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)\}-\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, der bei der Oxidation spontan zerfällt.^[17]

Experimentelles

3: Eine Mischung aus **1** (0.21 g, 1.0 mmol) und **2** (0.23 g, 1.0 mmol) in Benzol (120 mL) wurde 6 h unter Rückfluss erhitzt, dabei gebildetes Wasser wurde mit einem Wasserabscheider azeotrop entfernt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt so **3** als orangefarbenes, analytisch reines Pulver. Aus Chloroform erhielt man bei 5 °C rautenförmige, glänzende Kristalle. Ausbeute: 0.38 g (91.0%); Schmp. 244 °C (Zers.).

Eingegangen am 16. Dezember 1999 [Z 14405]

Tabelle 1. CV-Daten für **3** und einige andere Multiferrocenderivate.

Verbindung	$E_{1/2}$ [V] ^[a]	ΔE_p [mV]	Lit.
$[\{\text{BuSn(O)}\text{OC(O)(C}_5\text{H}_4\text{)Fe(C}_5\text{H}_5\}\}_6 \text{ } \mathbf{3}$	+0.72	128	
$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{FeC}_6\{(\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe(C}_5\text{H}_5)\}_6]\text{PF}_6$	+0.44	55	[10]
$[\text{C}_6\{(\text{CH}_2)_5(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe(C}_5\text{H}_5)\}_6]$	+0.45	–	[10]
$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{FeC}_6\{(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC(O)(C}_5\text{H}_4\text{)Fe(C}_5\text{H}_5)\}_6]\text{PF}_6$	+0.78	60	[18]
$[\text{C}_6\{(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC(O)(C}_5\text{H}_4\text{)Fe(C}_5\text{H}_5)\}_6]$	+0.88	120	[18]

[a] V gegen SCE.

- [1] G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689.
[2] J. W. J. Knapen, A. W. Van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659.
[3] H. P. Dijkstra, P. Steenwinkel, D. M. Grove, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2186.
[4] U. Kragl, C. Dreisbach, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 684–685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 642–664.
[5] a) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248; b) F. G. Bordwell, G. D. Cooper, H. Mortina, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 376; c) T. W. Smith, J. E. Kunder, D. Wychick, *J. Polym. Sci.* **1976**, *14*, 2433.
[6] a) D. Astruc, *New. J. Chem.* **1992**, *16*, 305; b) D. Astruc, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 47.
[7] a) H. A. U. Hill, D. J. Page, N. J. Walton, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *217*, 141; b) Y. Degani, A. Heller, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1285.
[8] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797.
[9] I. Manners, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 62.
[10] J.-L. Fillaut, J. Lineares, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2460.
[11] P. Jutzi, C. Batz, B. Neumann, H.-G. Stammier, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2118.
[12] a) V. Chandrasekhar, C. G. Schmid, S. D. Burton, J. M. Holmes, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1050; b) R. R. Holmes, C. G. Schmid, V. Chandrasekhar, R. O. Day, J. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1408; c) K. C. Kumaraswamy, S. Nagabrahmanandachari, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *65*, 9.
[13] **3:** ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H; CH₃), 1.54 (m, 4H; CH₂CH₂), 1.91 (m, 2H; SnCH₂), 4.14 (s, 5H; C₅H₅), 4.30 (m, 2H; C₅H₄), 4.82 (m, 2H; C₅H₄); ¹¹⁹Sn-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = -486.6 (s).
[14] Kristallstrukturanalyse von **3** (C₉₀H₁₀₈Fe₆O₁₈Sn₆·2.57CHCl₃): Kristallabmessungen 0.51 × 0.48 × 0.40 mm, *M*_r = 2831.96, triklin, Raumgruppe *P*ī; *a* = 15.786(8), *b* = 16.178(8), *c* = 24.508(12) Å, *α* = 91.27(2), *β* = 107.328(18), *γ* = 117.499(14)[°]; *Z* = 2, *ρ*_{ber} = 1.807 Mg m⁻³, *F*(000) = 2794; Absorptionskoeffizient 2.480 mm⁻¹. Bruker-SMART-CCD-Flächendetektor,^[19] Bruker-P4-Goniometer, Graphitmonochromator, Mo_{Kα}-Strahlung (*λ* = 0.71073 Å). *T* = 138(2) K. Die Intensitätsdaten, die üblicherweise 1.5 Hemisphären des reziproken Raumes abdeckten, wurden als Serien von φ-Oszillationsbildern registriert, jeweils 0.4° pro Bild und für 30 s. Der Detektor arbeitete im 512 × 512-Modus und befand sich 5.00 cm von der Probe entfernt. Die Aufnahme unabhängiger Daten war beim Erreichen von θ = 25.0° zu 97.9% vollständig. Die Gitterkonstanten wurden aus 8192 Peaks im Bereich 3.0 < θ < 25.0° bestimmt (Kleinste-Fehlerquadrate-Methode). Die ersten 50 Bilder wurden am Ende der Datenerfassung nochmals aufgenommen und ergaben 698 Peaks. Daraus folgt eine Variation von -0.04% während der Datenerfassung. Insgesamt wurden 69782 Reflexe im Bereich 1.50 < θ < 28.34° gemessen. Die Absorptionskorrektur wurde empirisch durchgeführt^[20] und ergab einen minimalen Transmissionsfaktor von 0.296 und einen maximalen von 0.353. Aus den gesamten Daten ergab sich ein Satz von 24235 unabhängigen Reflexen mit *R*(int) = 0.0483. Die trikline Raumgruppe *P*ī wurde auf statistische Weise bestimmt und durch nachfolgende Verfeinerung bestätigt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen *F*²^[21] verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden zu Beginn aus der Geometrie bestimmt und dann nach einem Reiter-Modell verfeinert. Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Insgesamt wurden 1414 Parameter gegen 776 Restraints und 24235 Reflexe verfeinert zu *wR*(*F*²) = 0.1107 und *S* = 1.080 für *w* = 1/[*σ*²(*F*²) + (0.0364 *P*)² + 25.7453 *P*], mit *P* = [*F*_o² + 2*F*_c²]/3. Abschließender *R*(*F*) Wert 0.0431 für die 18440 beobachteten Reflexe (*F* > 4*σ*(*F*)). Die größte Verschiebung im abschließenden Verfeinerungscyklus betrug 0.046 Max./min. Restelektronendichte 2.122 – 1.415 e Å⁻³. Drei *n*-Butylgruppen sind fehlgeordnet, jede ist in zwei Orientierungen berücksichtigt. Drei Lösungsmittelmoleküle befinden sich in den Bereichen der fehlgeordneten Butylgruppen, sie sind ebenfalls fehlgeordnet. Ein vierter Lösungsmittelmolekül befindet sich entfernt von der Hauptgruppierung, es wurde in drei Orientierungen berücksich-
- tigt. Die Restraints wurden auf die Positions- und Auslenkungsparameter der fehlgeordneten Atome angewandt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-137558“ 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).
- [15] B. Grossmann, J. Heinze, E. Herdtweck, F. H. Kohler, H. Noth, H. Schwenk, M. Spiegler, W. Wachter, B. Weber, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 387.
[16] Cyclovoltammetrie- und differentielle Pulsvoltammetrie-Messungen wurden mit einem PAR-Model-273A-Polarographen durchgeführt mit einer an einen Rechner angeschlossenen Dreielektrodenanordnung (Pt-Arbeitselektrode (Beckman), Pt-Drahtgeflecht-Gegenelektrode und eine gesättigte Kalomelektrode als Vergleichselektrode). Die Halbwellenpotentiale sind das Mittel der kathodischen und anodischen Spitzenpotentialwerte. Die Voltammogramme wurden in Dichlormethan aufgenommen, das 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Hilfselektrolyt enthielt. Vorschubgeschwindigkeiten von 25 bis 200 mV s⁻¹.
[17] N. Prokopuk, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5609.
[18] J.-L. Fillaut, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1320.
[19] a) Datensammlung: SMART Software Reference Manual, Bruker-AXS, 6300 Enterprise Dr., Madison, WI 53719-1173, USA, **1994**; b) Datenreduktion: SAINT Software Reference Manual, Bruker-AXS, 6300 Enterprise Dr., Madison, WI 53719-1173, USA, **1995**.
[20] G. M. Sheldrick, SADABS, Universität Göttingen, **1996**.
[21] a) G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5 Reference Manual, Bruker-AXS, 6300 Enterprise Dr., Madison, WI 53719-1173, USA, **1994**; b) *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Tables 6.1.1.4, 4.2.6.8, and 4.2.4.2, Kluwer, Boston, **1995**.

Molekulare Signaltransduktion durch konformativ Transmission mit einem Perhydroanthracen-Transducer**

Rolf Krauss, Hans-Georg Weinig, Matthias Seydack, Jürgen Bendig und Ulrich Koert*

Signaltransduktion spielt eine wichtige Rolle in biologischen Systemen.^[1] Während viele Prozesse bei der biologischen Signaltransduktion^[2, 3] die Diffusion eines so genannten Second Messengers zum Wirkort nutzen, bietet ein molekularer Transducer, der den Rezeptor- und den Effektorteil miteinander verbindet, die Vorteile einer vorhersagbaren Signaldistanz und Signalrichtung.^[4] Wir zeigen hier, wie konformativ Transmission^[5, 6] für das Design eines synthetischen Transducers genutzt werden kann.^[7] Neuartige, biokonformative Perhydroanthracene^[8] wurden synthetisiert und

[*] Prof. Dr. U. Koert, Dipl.-Chem. R. Krauss, Dipl.-Chem. H.-G. Weinig, Dipl.-Phys. M. Seydack, Doz. Dr. J. Bendig
Institut für Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, 10115 Berlin
Fax: (+49) 30-2093-7266
E-mail: koert@chemie.hu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der NMR-Abteilung von Dr. C. Mügge für ihre Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.