

Tabelle 2. Ausgewählte Winkel [°] zwischen den Ebenen der aromatischen Ringe [a].

Ring 1	Ring 2	Winkel	Ring 1	Ring 2	Winkel	Ring 1	Ring 2	Winkel
tbA1	pA1	31.3	tbB1	pB1	20.8	tbC1	pC1	26.7
pA1	bA1	21.1	pB1	bB1	25.9	pC1	bC1	14.4
bA1	bA2	63.2	bB1	bB2	64.8	bC1	bC2	73.3
bA2	pA2	29.5	bB2	pB2	28.4	bC2	pC2	18.0
pA2	tbA2	16.5	pB2	tbB2	22.2	pC2	tbC2	24.3
bA1	bC2	17.7	bB1	bA2	14.8	bC1	bB2	21.0

[a] Die Ringe werden mit Pyridin p, Benzimidazol b oder endständigem Benzimidazol tb bezeichnet, zu Ligandenstrang A, B oder C gehörig und an Eu1 oder Eu2 gebunden. tbC1 ist demnach der endständige Benzimidazolring von Strang C, der an Eu1 gebunden ist. Der Fehler der Winkelbestimmung liegt typischerweise bei 1°.

gefunden wird. Im Gegensatz zur Struktur von $[\text{Co}_2\text{L}_3]^{4+}$, in der keine signifikanten π -Stapelwechselwirkungen auftreten^[3], sind diese hier, wie in Abbildung 2 links gezeigt, zwischen den einzelnen Strängen zu erkennen. Dies wird gestützt durch die nahezu parallele Kopf-Schwanz-Anordnung der Ebenen der zentralen Benzimidazol-Einheiten, die zu unterschiedlichen Strängen gehören (Winkel 14.8–21°; Abstand zwischen gestapelten Ebenen 3.7–4.6 Å). Diese Wechselwirkungen sind jedoch recht schwach, und die Selbstorganisation des tripelhelicalen $[\text{Eu}_2\text{L}_3]^{6+}$ -Ions wird wohl eher von den Koordinationsmöglichkeiten des bis(dreizähligen) Liganden und der Bevorzugung des Lanthanoid-Ions für hohe Koordinationszahlen bestimmt als durch Wechselwirkungen zwischen den Liganden.

Wie ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, bleibt die hohe Symmetrie (D_3) von $[\text{Eu}_2\text{L}_3]^{6+}$ im Festkörper auch in Lösung (Acetonitril) erhalten. Die chirale Natur der tripelhelicalen Anordnung wird durch den intramolekularen diastereotopen Effekt der Methylenprotonen der 3,5-Dimethoxybenzyl-Einheiten^[7, 9] bestätigt. Die Titration der Liganden unter Beobachtung der Absorption bei zehn Wellenlängen mit $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ deutet darauf hin, daß $[\text{Eu}_2\text{L}_3]^{6+}$ der einzige Komplex ist, der in Acetonitril gebildet wird ($\lg(\beta) = 20.7(7)$), was eine kooperative, streng unter Selbstorganisation^[13] verlaufende Komplexbildung nahelegt, die zu einer tripelhelicalen Anordnung führt. Momentan untersuchen wir die photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen und gehen auch der Frage nach, welchen Einfluß die Ionenradien auf Struktur und Stabilität dieser Systeme haben. Nach ersten Studien spiegelt das Lumineszenzverhalten dieser Verbindungen die hochsymmetrische Umgebung der Eu-Atome wider, und es scheint auch möglich zu sein, in dotierten Verbindungen zwischen den Lanthanoid-Ionen Energie zu übertragen.

Experimentelles

Herstellung von L^1 durch modifizierte Phillips-Kondensation [14] von 3,3'-Diamino-4,4'-bis(N-methylamino)diphenylmethan [7] mit 2-(2-Benzimidazol)-6-pyridincarbonsäure (durch Oxidation von 2-(2-Benzimidazol)-6-methylpyridin [15]), gefolgt von zweifacher Alkylierung mit 3,5-Dimethoxybenzylbromid [9]. Kristalle von $[\text{Eu}_2\text{L}_3](\text{ClO}_4)_6 \cdot 9\text{CH}_3\text{CN}$ wurden durch Gasphasendiffusion von Ether in eine konzentrierte Acetonitril-Lösung des Komplexes erhalten. Ein gelber Kristall ($0.26 \times 0.26 \times 0.26 \text{ mm}^3$) wurde in einem Kapillarröhrchen unter etwas Mutterlauge abgeschmolzen. $M_r = 4159$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 17.634(3)$, $b = 21.408(4)$, $c = 29.437(7) \text{ Å}$, $\alpha = 82.13(1)$, $\beta = 85.76(1)$, $\gamma = 89.79(1)^\circ$, basierend auf 28 Reflexen ($10^\circ < 2\theta < 20^\circ$), $V = 10978(4) \text{ Å}^3$, $Z = 2$. Datensammlung bei Raumtemperatur, Philips-PW-1100-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ Å}$), $6^\circ < 2\theta < 38^\circ$; 17 573 Reflexe. Strukturlösung mit Direkten Methoden [16], weitere Berechnungen mit XTAL [17]. Die sechs nichtkoordinierten ClO_4^- -Ionen und die sechs Phenylringe der 3,5-Dimethoxybenzyl-Substituenten wurden als starre Gruppen verfeinert; von den neun Acetonitril-Molekülen wurden drei mit drei Atomlagen, fünf mit zwei Atomlagen und eines mit nur einer Atomlage, die einem N-Atom zugeordnet wurde,

beobachtet. Blockmatrix-Verfeinerung mit vier Blöcken (Ligand A und Eu, Ligand B, Ligand C, ClO_4^- und Solvensmoleküle; maximale Zahl der Variablen = 1117). Eu- und N-Atome wurden anisotrop (32 Atome) und alle anderen Atome (239) isotrop verfeinert bis zu einem $R(R_w)$ -Wert von 0.127 für 8322 beobachtete Reflexe ($|F_o| < 4\sigma(F_o)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 15. Juli 1992 [Z 5467]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319.
- [2] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095–1097; W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843–1852; E. C. Constable, *Nature* **1990**, *346*, 314–315; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1675–1683; C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2920–2925.
- [3] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490–1492.
- [4] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192–194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 189–192; J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319–327; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 277–285.
- [5] G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, J.-C. G. Bünzli, E. Moret, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1697–1717.
- [6] D. A. Durham, G. H. Frost, F. A. Hart, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 833–838; G. H. Frost, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1421–1422.
- [7] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropiani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440–7451.
- [8] E. C. Constable, R. Chotalia, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 771–773.
- [9] S. Rüttimann, C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4230–4237.
- [10] K. K. Johnson, ORTEP II Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, **1976**.
- [11] J. Brickmann, *MOLCAD Molecular Modelling Package*, Technische Hochschule Darmstadt, **1990**.
- [12] E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 69–121.
- [13] J.-S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153–180.
- [14] A. W. Addison, P. I. Burke, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 803–805.
- [15] E. Barni, P. Savarino, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 937–940.
- [16] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, D. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 87*, Universities of York, Großbritannien und Louvain-La-Neuve, Belgien, **1987**.
- [17] *XTAL 3.0 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, J. M. Stewart), Universities of Western Australia und Maryland, **1989**.

Einstufige Synthese eines vierfach funktionalisierten Catenans**

Von Fritz Vögtle*, Stephan Meier und Ralf Hoss

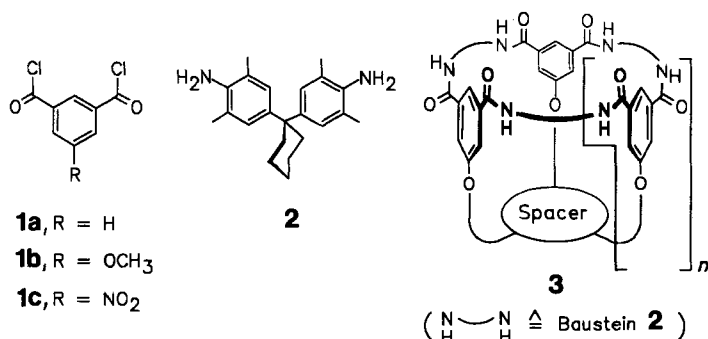
Catenane und andere Molekültypen mit ähnlichem Aufbau sind durch die herausragenden Arbeiten von Sauvage et al.^[1] und Stoddart et al.^[2] zu „Highlights“ der supramolekularen Chemie geworden^[3]. Bei der Synthese korbformiger Wirtmoleküle^[4] sind wir nun unerwartet auf eine verblüffend einfache Catenansynthese gestoßen.

Zur Steigerung der Löslichkeit makropolycyclischer Lactame vom Typ **3** hatten wir 1991 das Cyclohexylden-substituierte Diamin **2**^[5] anstelle von Diphenylmethan-, *p*-Phenyl-

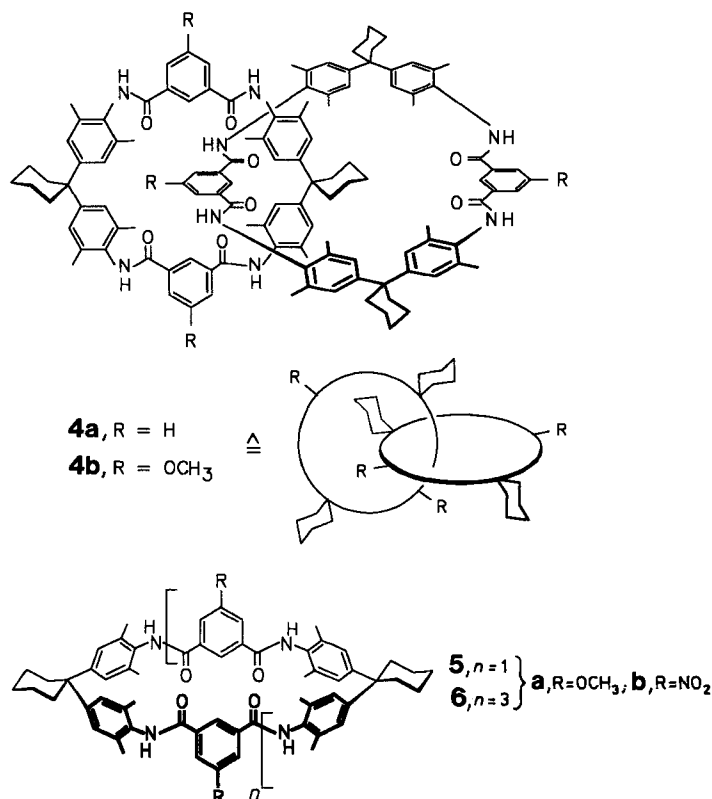
[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. S. Meier, Dipl.-Chem. R. Hoss
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt-Nr. 145/38-1) gefördert. Wir danken Dr. K. Rissanen, Jyväskylä, für die Umkristallisation, für die vorläufigen Messungen sowie die Vermittlung eines Einkristalls an die Röntgenstrukturanalytische Abteilung der Universität Joensuu, Finnland.

len- und Naphthalinbausteinen eingesetzt^[6], und die mit **1b** eingeführten OCH₃-Gruppen sollten Möglichkeiten zum weiteren Verbrücken, insbesondere zum Anbringen des Korbbodens (Spacer in **3**) bieten^[6]. Diese Studien führten



überraschend zur einstufigen Eintopfsynthese des Catenans **4b** (Eigenschaften und Analytik siehe *Experimentelles*) aus den simplen Komponenten **1b** und **2** [Gl. (a)].



Das Methoxyisophthalsäuredichlorid **1b** wurde mit dem Diamin **2** in Chlorbenzol unter Zusatz von 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) bei 50–60 °C nach dem Verdünnungsprinzip umgesetzt. Dabei fiel der relativ schwerlösliche dimethoxysubstituierte Makromonocyclus **5a** (12.4% Ausb., Fp > 300 °C (Zers.)) und neben dem 72gliedrigen „Tetramer“ **6a** (10% Ausb., Fp = 285–290 °C), das den niedrigsten *R_f*-Wert aller cyclischen Produkte aufweist, auch ein Isomer dazu in 8.4% Ausbeute (Fp > 300 °C; *R_f* = 0.64)

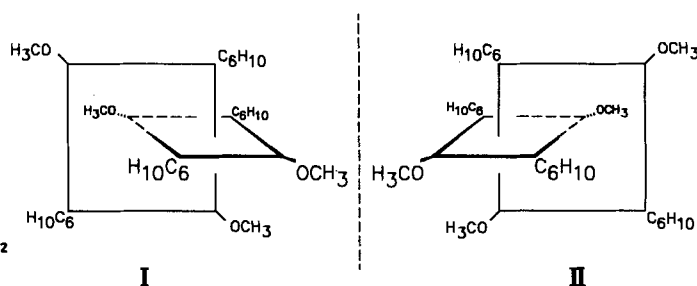
an. Diesem kommt insbesondere nach FAB-Massen-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren die Catenanstruktur **4b** zu (Abb. 1). Unsere Zuordnung stimmt mit der von Hunter et



Abb. 1. CPK-Modell des [2]Catenans **4b** (Isomer II; die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

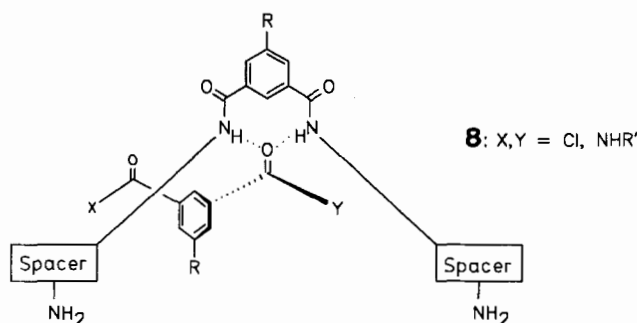
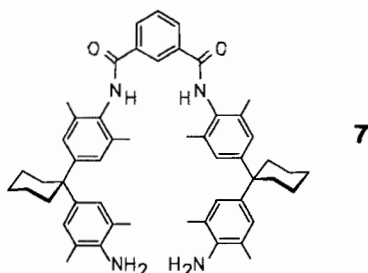
al. für das unsubstituierte Catenan **4a** mitgeteilten überein^[7]; die Spektren entsprechen sich bis in Einzelheiten: Das Massenspektrum zeigt eine charakteristische Fragmentierung in die getrennten Catenanringe. Die NMR-Spektren von **4b** sind wesentlich komplizierter als die seines Isomers **6a**. H,H-COSY- und NOE-Spektren belegen gleichfalls die Catenanstruktur von **4b**. Versuche (seit Oktober 1991), eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, stießen bisher auf Schwierigkeiten, obwohl kleine Einkristalle gezüchtet werden konnten, für die eine Elementarzelle von 17 172 Å³ ermittelt wurde^[8].

Die vier Methoxygruppen in **4b** liefern im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulets. Eine Erklärung könnte sein, daß sowohl die Cyclohexylen- als auch die Methoxybenzol-Einheit nicht oder nur schwierig durch den zweiten Makrocyclus hindurchtreten kann, so daß eine relativ fixierte Konformation mit zwei inneren und zwei äußeren OCH₃-Gruppen vorliegt. Als Konsequenz sollte **4b** in Form der Enantiomere **I** und **II** existieren, die stabiler als die Enantio-



mere von **4a** sein dürften. Letzteres ist von Hunter et al.^[7] in einer zweistufigen Synthese aus der isolierten Zwischenstufe **7** und Isophthalsäuredichlorid **1a** in bemerkenswerter Ausbeute (34%) hergestellt worden.

Die Templatunterstützung der Synthese, ohne die auch in unserem Fall eine so glatte Catenanbildung kaum denkbar ist, dürfte auf H-Brücken-Wechselwirkungen zwischen den Carbonylgruppen der Isophthalsäureeinheit und den NH-Gruppen des Amids (vgl. **8**) sowie auf π-π-Wechselwirkungen zwischen Benzolringen der Spacereinheiten zurückzuführen sein. Das gut lösliche und zur Bildung vielgliedriger



Ringe neigende, sterisch abgeschirmte Diamin **2** scheint der Catenanbildung förderlich.

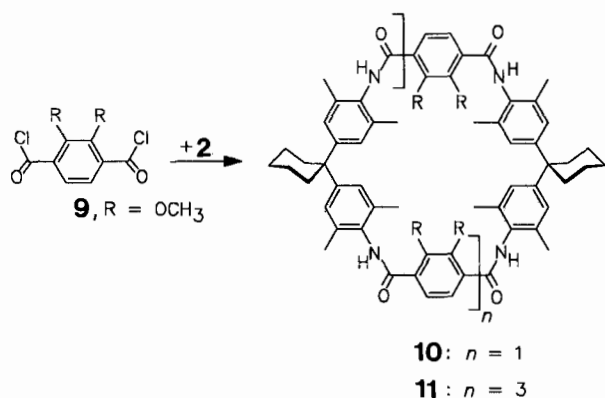
Die analoge Cyclisierung des nitrosubstituierten **1c** mit **2** [Gl. (b)] ergab jedoch überwiegend das Dimer **5b** (11 %) und



ein Tetramer (7% Ausb.), dessen FAB-MS-Spektrum eher für den Macromonocyclus **6b** spricht; das isomere Catenan konnten wir noch nicht nachweisen. Möglicherweise konkurrieren hier bei der Templatwechselwirkung des Typs **8** die Nitrogruppen mit den Carbonylgruppen um die NH-Wasserstoffbrücken.

Die extraanular methoxysubstituierten Verbindungen haben den Vorteil, daß sie nach bekannten Verfahren in die Hydroxyverbindungen umgewandelt werden können^[9], die sich für weitere Cyclisierungen oder Verknüpfungen zu oligomeren Catenanen eignen. Durch Einbau großer extra- und intraanularer Gruppen läßt sich die konformative Beweglichkeit der Catenanringe manipulieren.

Der Einsatz anderer Carbonylbausteine ergab keine Catenane, sondern z.B. mit dem substituierten Terephthalsäuredichlorid **9** die 34- und 68gliedrigen Makromonocyclen **10** (<1%) bzw. **11** (34% Ausb.). Der Abstand der NH-Gruppen ist hier offenbar nicht stereofunktionell komplementär



zur Carbonylgruppe, so daß eine Templatunterstützung der Cyclisierung zum Catenan analog **8** ausbleibt. Wie die beiden letztgenannten Beispiele zeigen, bedarf die gezielte Catenansynthese einer genauen Vorausplanung der selbst-assoziiierenden Zwischenstufen (wie **8**). In solche Synthesepilanungen können auch Makromonocyclen wie **10** und **11** einbezogen werden.

Experimentelles

Synthese von **4b**, **5a** und **6a**: Zu 1 L wasserfreiem Chlorbenzol und einer Spatelspitze DMAP tropft man bei 60 °C unter Argon synchron über 24 h 0.59 g (2.5 mmol) **1b** und 1.60 g (5 mmol) **2** gelöst in je 250 mL wasserfreiem Chlorbenzol. Anschließend wird zur Trockene eingengt, mit Dichlormethan/Wasser aufgenommen, ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und eingengt. Der Rückstand wird an Kieselgel (60–100 µm) chromatographiert (Dichlormethan/Essigester 8/1 (v/v)), wobei drei Fraktionen A, B und C isoliert werden konnten:

Fraktion A (Catenan **4b**): Ausb. 100 mg (8.4%); Dünnschichtchromatographie (DC) (SiO₂): R_f = 0.64 (Dichlormethan/Essigester 8/1); Fp > 300 °C (Zers.); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ = 0.5–2.5 (Signalgruppe, 88 H; Ar-CH₃ und aliph. CH₂), 3.85, 3.90 (2s, 12H; OCH₃), 6.28, 6.31 (2s, 4H; arom. H), 6.75 (br., 4H; arom. H), 6.9 (s, 2H; arom. H), 7.0 (s, 2H; arom. H), 7.1 (s, 2H; arom. H), 7.3 (br., 4H; arom. H), 7.6 (s, 4H; arom. H), 7.70 (s, 2H; arom. H), 7.85 (s, 2H; arom. H), 8.5 (s, 2H; arom. H), 8.65 (s, 2H; arom. H), 9.15 (s, 2H; CO-NH), 9.3 (s, 1H; CO-NH), 9.45 (s, 1H; CO-NH); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ = 17.12, 18.54, 18.75, 18.89 (Ar-CH₃), 23.37, 26.68, 34.92, 35.13 (CH₂), 36.55, 36.84, 45.18, 45.65 (C_q), 55.93, 56.31 (OCH₃), 111.98, 117.57, 117.81, 117.92, 118.05, 123.43, 123.89, 125.58, 128.03, 128.51 (CH), 130.85, 131.46, 131.50, 131.56, 133.83, 134.42, 134.71, 134.77, 135.34, 135.44, 136.26, 136.47, 137.62, 146.63, 146.90, 149.08, 150.00, 160.57, 160.74, 163.74, 164.59, 167.23, 169.19 (C_q); FAB-MS: m/z 1930.8 [(M + H)⁺].

Fraktion B (Dimer **5a**): Ausb. 150 mg (12.4%); DC (SiO₂): R_f = 0.18 (Dichlormethan/Essigsäure); Fp > 300 °C (Zers.); IR (KBr): ν̄[cm⁻¹] = 752 (m), 776 (w), 870 (w), 1051 (w), 1125 (w), 1163 (w), 1248 (w), 1309 (m), 1333 (m), 1373 (m), 1451 (s), 1496 (vs), 1592 (s), 1664 (vs), 2854 (m), 2931 (s), 3294 (m); FAB-MS: m/z 965.6 [(M + H)⁺].

Fraktion C (Tetramer **6a**): Sie wurde mit Dichlormethan/Methanol (20/1 (v/v)) als letzte von der Säule eluiert, Ausb. 120 mg (10%); Fp > 300 °C (Zers.); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ = 1.3–1.6 (br., 24H; aliph. CH₂), 2.0–2.3 (br., 64H; Ar-CH₃, aliph. CH₂), 3.85 (s, 12H; OCH₃), 6.85 (s, 16H; arom. H), 7.55 (s, 8H; arom. H), 7.95 (s, 4H; arom. H), 8.7 (s, 4H; NH); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃/CD₃OD): δ = 18.33 (CH₃), 22.56, 26.05, 36.68 (CH₂), 44.90 (C_q), 55.53 (OCH₃), 116.06, 117.66 (C_q), 126.62, 130.81, 134.79 (CH), 135.94, 147.22, 159.74, 165.67 (C_q); FAB-MS: m/z 1930.9 [(M + H)⁺].

Synthese von **10** und **11**: 0.18 g (0.7 mmol) Disäuredichlorid **9** und 0.45 g (1.4 mmol) Diamin **2** werden jeweils in 25 mL Chlorbenzol gelöst und bei 50 °C über einen Zeitraum von 12 h synchron zu 1 L Chlorbenzol, das katalytische Mengen DMAP enthält, getropft (Perfusor). Vom Feststoff wird abfiltriert (Glasfritte mit „celitepat“) und das Filtrat zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Feststoff an Kieselgel (60–100 µm) mit Dichlormethan/Methanol (20/1) eluiert:

Fraktion A (**10**): Ausb. <1%; R_f = 0.4 (Dichlormethan/Methanol 20/1); Fp > 250 °C (Zers.); FAB-MS: m/z 1025.6 [(M + H)⁺].

Fraktion B (**11**): Ausb. 34%; R_f = 0.2; Fp > 250 °C (Zers.); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.64 (br., 24H; aliph. H), 2.25 (br., 64H, aliph. H, CH₃), 4.06 (s, 24H; OCH₃), 7.15 (s, 16H; arom. H), 8.01 (s, 8H; arom. H), 9.17 (s, 8H; NH); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃) [DEPT135 für die Zuordnung der durch ihre δ-Werte (hochgestellt) charakterisierten Protonen]: δ = 19.1 (C^{2,25}H₃), 23.3 (CH₂), 26.1 (CH₂), 36.1 (CH₂), 45.2 (aliph. C_q), 62.1 (C^{4,06}H₃), 126.5 (C^{7,15}H), 126.8 (C^{8,01}H), 130.2, 132.1, 135.7, 147.9, 152.4 (C_q), 162.6 (C=O); FAB-MS: m/z 2051 [(M + H)⁺].

Eingegangen am 17. Juli,
veränderte Fassung am 25. August 1992 [Z 5471]

- [1] Siehe beispielsweise J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1154.
- [2] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396–1400; D. Philp, F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458.
- [3] Für frühere Catenantypen vgl. G. Schill, N. Schweickert, H. Fritz, W. Vetter, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 889; *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 961; D. M. Walba, R. M. Richards, M. Hermsmeier, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7081; D. M. Walba, Q. Y. Zheng, K. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6259–6260.

- [4] L. Wambach, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1483–1486; B. Dung, F. Vögtle, *J. Incl. Phenom.* **1988**, 6, 429–442; J. Breitenbach, K. Rissanen, U. U. Wolf, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2323–2327; C. Seel, F. Vögtle, in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), VCH, Weinheim, **1992**, S. 31.
- [5] C. A. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 749.
- [6] S. Meier, Diplomarbeit, Universität Bonn, 20. Januar 1992; dort ist auch eine alternative Darstellung des Diamins **2** beschrieben.
- [7] a) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5303–5311; b) siehe auch C. A. Hunter, D. H. Purvis, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 779; in [7 a] wurde Dichlormethan als Lösungsmittel eingesetzt und bei Raumtemperatur cyclisiert; anstelle des Triethylamins als Hilfsbase verwendeten wir ein zweites Äquivalent des Diamins **2**.
- [8] K. Rissanen, Jyväskylä, Finnland, persönliche Mitteilung.
- [9] P. Stutte, W. Kiggen, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2065–2074; C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 433–436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 442–445.

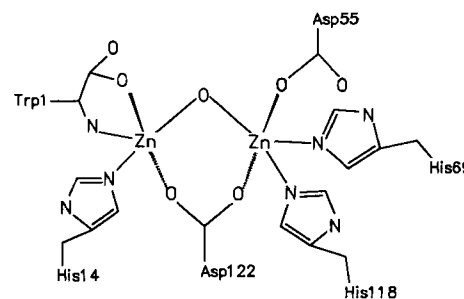


Abb. 1. Bau der dinuclearen Einheit im aktiven Zentrum der PLC [6].

Ein phenoxyverbrückter homodinuclearer Zn-Komplex mit ungewöhnlicher Koordinationssphäre – Modellverbindung für das aktive Zentrum der Phospholipase C**

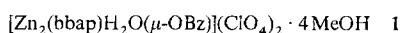
Von Stefan Uhlenbrock und Bernt Krebs*

Die besondere stereochemische und koordinative Flexibilität von Zink prägt die vielfältige Komplexchemie dieses Elements. Die d^{10} -Elektronenkonfiguration schließt bei Zn-Komplexen ligandenfeldstabilisierende Effekte aus und führt oftmals zu stark verzerrten Koordinationspolyedern. Dieser „entastische Zustand“^[1, 2] wird auch in vielen Zinkenzymen beobachtet, in denen das Metallzentrum stets als starke Lewis-Säure wirkt und an Solvolyse- und Substitutionsreaktionen beteiligt ist. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Fähigkeit des Metallzentrums, saure Katalysen auch bei solchen pH-Werten zu ermöglichen, bei denen eine Protonierung ohne Beteiligung von Zn^{2+} -Ionen nicht stattfinden kann^[3, 4].

Neben den zahlreichen Zinkenzymen mit einer Metallbindestelle wie der Carboanhydrase und der Carboxypeptidase A sind besonders solche Enzyme von aktuellem Interesse, die mehrere Zink-Ionen im aktiven Zentrum enthalten. Zu diesen zählt das wichtige Enzym Phospholipase C (PLC), das Phospholipide hydrolytisch spaltet^[5]. Durch eine Röntgenstrukturanalyse an der PLC aus *Bacillus cereus* konnten drei Zinkatome im aktiven Zentrum nachgewiesen werden^[6], von denen zwei über eine OH^- -Gruppe oder ein H_2O -Molekül sowie über die Carboxylatfunktion einer Asparagatereinheit miteinander verbunden sind (Abb. 1). Der Zn-Zn-Abstand beträgt 3.3 Å. Das dritte, von diesem dinuclearen Zentrum etwas entfernt liegende Zinkatom ist, ebenso wie die anderen beiden Zinkatome, verzerrt trigonalbipyramidal koordiniert.

Über zweikernige Zinkkomplexe, die als Modelle für Zinkenzyme fungieren können, ist sehr wenig bekannt^[7]. Wir berichten hier erstmals über einen phenoxyverbrückten homodinuclearen Zinkkomplex mit einer rein biomimetischen N,O-Ligandensphäre, in dem die beiden Metallzentren unsymmetrisch koordiniert sind. Dieser Komplex bildet die dinucleare Einheit im aktiven Zentrum der PLC nach. Als Ligand wurde 2,6-Bis[bis(2-benzimidazolylmethyl)aminomethyl]-4-methylphenol (Hbbap) verwendet, das sich für die

Stabilisierung zweikerniger Metallkomplexe als geeignet erwiesen hat^[8]. Die Umsetzung von zwei Äquivalenten $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ mit je einem Äquivalent Hbbap und Natriumbenzoat (NaOBz) in einer Ethanol/Methanol-Mischung führte zu farblosen Kristallen von **1**.



Das Kation von **1** ist in Abbildung 2 dargestellt^[9]. Die beiden Zink-Ionen sind durch die Phenoxyeinheit des Liganden bbap[−] sowie die Carboxylatfunktion des Benzoats ver-

