

- [3] a) E. J. Panek, T. J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6921–6928; b) S. Takano, W. Uchida, S. Hatakeyama, K. Ogasawara, *Chem. Lett.* **1982**, 733–736; c) S. Takano, J. Kudo, M. Takahashi, K. Ogasawara, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2405–2408; d) D. Awandi, F. Henin, J. Muzart, J.-P. Pete, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 1101–1104; e) R. Tanura, K. Watabe, A. Kamimura, K. Hori, Y. Yokomori, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4903–4906; f) U. Gerlach, S. Hüning, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5805–5808; g) U. Gerlach, T. Haubreich, S. Hüning, Y. Keita, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1205–1215.
- [4] Beispieleweise a) C. H. Heathcock, E. Kleinman, E. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8036–8037; b) C. H. Heathcock, C. M. Tice, T. C. Germroth, *ibid.* **1982**, *104*, 6081–6091; c) F. E. Ziegler, J. J. Piwinski, *ibid.* **1982**, *104*, 7181–7190; d) F. Rehders, D. Hoppe, *Synthesis* **1992**, 859–864; e) S. G. Davies, O. Ichihara, I. A. S. Walters, *Synlett* **1993**, 461–462; f) R. Tamura, K. Watabe, N. Ono, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4471–4472; g) W. R. Baker, J. K. Pratt, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8739–8756.
- [5] B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React.* **1992**, *41*, 135–631.
- [6] Chlorierung von 2-Methylcyclohexanon mit SO_2Cl_2 und HCl-Eliminierung mit LiCl nach einer Literaturvorschrift (E. W. Warnhoff, D. G. Martin, W. S. Johnson, *Org. Synth. Collect. Vol. IV* **1963**, 162–166) ergibt ein 9:1-Gemisch aus 2-Methyl-2-cyclohexenon und 6-Methyl-2-cyclohexenon. Reine 2-Methyl-2-cycloalkenone können dagegen durch Addition von Chlorethylcarben an Silylenolether erhalten werden (L. Blanco, P. Amic, J.-M. Conia, *Synthesis* **1981**, 289–291).
- [7] Das bei der Enolisierung von Carbonylverbindungen mit LDA gebildete Diisopropylamin ist an das Enolat gebunden und spielt eine wichtige Rolle bei dessen Protonierung: T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1373–1393; Übersicht zu Strukturen von Enolaten: D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654.
- [8] a) N. Krause, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2173–2180; b) A. Haubrich, M. van Klaveren, G. van Koten, G. Handke, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5849–5852.
- [9] Gleichgewichtssäuren in Dimethylsulfoxid: Cyclohexanon: $\text{p}K_a = 26.4$; Phenol: $\text{p}K_a = 18.0$ (F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463).
- [10] a) H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 263–268; b) S. Arndt, G. Handke, N. Krause, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 251–259.
- [11] Vgl.: P. E. Pfeffer, S. F. Osman, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2425–2428.
- [12] Verhältnis *trans*-3a:*cis*-3a (Bestimmung durch GC; OV-1701, H_2) bei der Protonierung mit substituierten Phenolen: X = 2-CN: 78:22; 2-CONHPh: 72:28; 4-COME: 67:33; 4-NH₂: 65:35; 4-OH: 62:38; 3-CO₂Et: 53:47; 3-NO₂: 53:47; 2-NO₂: 52:48; 4-OMe: 52:48; 3-Cl: 51:49; 4-CO₂Et: 50:50; 4-NO₂: 50:50; 4-Me: 48:52; 4-F: 48:52; H: 47:53; 4-Br: 44:56; 3-CF₃: 42:58; 4-Cl: 41:59; 4-I: 41:59; 4-CN: 40:60; 2-Cl: 39:61; 2-CH₂OH: 30:70; 2-COME: 16:84; 2-CHO: 13:87; 2-CO₂Ph: 11:89; 2-CO₂Bu: 6:94; 2-CO₂Me: 4:96; 2-CO₂Et: 4:96.
- [13] Die Anwendung der Hammett-Gleichung auf die für *meta*- und *para*-substituierte Phenoxy mit Donor- und schwachen Acceptor-Substituenten erhaltenen Werte ergibt näherungsweise eine Gerade ($\rho = +0.46$, $r = 0.94$), d. h. diese Protonenquellen reagieren wahrscheinlich nach einem einheitlichen Mechanismus. Starke Abweichungen treten dagegen bei Nitrophenolen und Phenolen mit Carbonylfunktionen auf; dies spricht für einen abweichenden mechanistischen Verlauf.
- [14] Das kürzlich zur *cis*-selektiven Protonierung eines cyclischen Titanenolats eingesetzte Collidinium-trifluoracetat [4f] eignet sich zur *cis*-selektiven Protonierung des Lithiumenolats **2a** nicht (Produktverhältnis: *trans*-3a:*cis*-3a = 73:27).

chemie^[6] und zum Aufbau von ionenselektiven Rezeptoren verwendet^[8, 10–11]. Der Einbau eines Metallocens in den Ring des Kronenethers ist nur ein Beispiel dafür, wie diese Makrocyclen modifiziert werden können, um Verbindungen mit neuartigen Funktionalitäten aufzubauen^[12–13]. Das dabei gebildete System enthält eine redoxaktive Einheit und ist gleichzeitig in der Lage, an einer anderen Stelle ein Metallkation zu binden. Darüber hinaus hat es interessante elektrochemische Eigenschaften und ist ein Chromogen^[14]. Solche Verbindungen können so aufgebaut werden, daß sie bei Bindung eines geladenen Gastmoleküls ihre elektrochemischen Eigenschaften ändern, was sie als chemische Sensoren, als „schaltbare“ Liganden und im Hinblick auf katalytische Eigenschaften von sehr großem Interesse macht^[15, 16].

Wir berichteten vor kurzem erstmalig über die Synthese und Charakterisierung eines über Chalkogenatome doppelt verbrückten Metallocenophans, dem 1,1',2,2'-Bis(1,2,3-trithia-1,3-propandiyi)ferrocen **1** (siehe Schema 1)^[17]. Dieses Molekül hat mit dem Metall im „Ferrocen“ ein redoxaktives Zentrum und kann über die Schwefelbrücken andere Metalle komplexieren. Wir berichten nun über die Synthese des ersten Metallkomplexes mit diesem über zwei S₃-Einheiten verbrückten Ferrocenophan.

In **1** verbrücken die S₃-Einheiten in 1,2-Stellung die Cyclopentadienyl-Liganden des Ferrocens. Dadurch entsteht ein neuartiger „Schwefel-Korb“ mit mehreren Möglichkeiten, Metalle zu koordinieren. Werden alle vier zentralen Schwefelatome einzbezogen, ergibt sich ein vierzähliger, bei einer Koordination über je ein Brücken-Schwefelatom ein zweizähniger Ligand (Abb. 1). Je nach Größe des zu komplexierenden Metallatoms

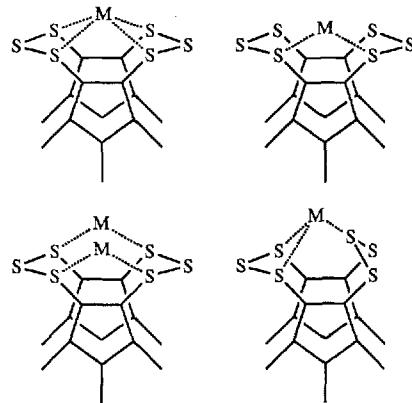


Abb. 1. Die Koordinationsmöglichkeiten des Ferrocenophans **1**.

Der erste Metallkomplex mit einem doppelt S₃-verbrückten Ferrocen als Liganden**

Scott L. Ingham und Nicholas J. Long*

Makrocyclische Polythioether wurden in den letzten 20 Jahren intensiv im Hinblick auf ihre Fähigkeit zur Koordination von Schwermetallen in ungewöhnlichen Umgebungen und Oxidationsstufen untersucht^[1–8]. Aufgrund ihrer Flexibilität und der Stabilität ihrer Komplexe werden diese makrocyclischen Liganden in der Nuklearmedizin^[9], in der Organometall-

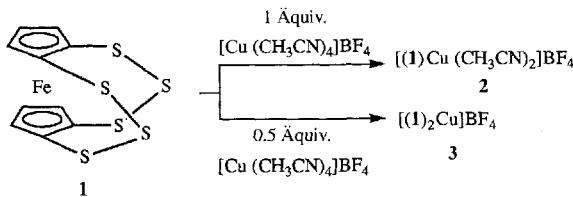
kann auf beiden Seiten der Schwefelbrücke über zwei Schwefelatome koordiniert werden, oder aber, wie wir zeigen, mehr als ein Ferrocenophan **1** zur Koordination benutzt werden. Obwohl die Sessel-Sessel-Konformation, in der **1** auch im Festkörper vorliegt, am meisten begünstigt ist^[17], tritt in Lösung auch die Sessel-Boot-Konformation auf^[18]. Die freien Elektronenpaare des Schwefels sind in der letztgenannten Konformation so gerichtet, daß daraus bevorzugt ein Koordinationsmodus folgen würde, bei dem die Schwefelbrücken als dreizähnige Liganden fungieren. Es sollte noch hinzugefügt werden, daß **1** und analoge Systeme von Rauchfuss et al. zu Disulfid-verbrückten Ferrocen-Netzwerken polymerisiert werden könnten^[19].

Da weiche Metalle bevorzugt an Schwefel gebunden werden, setzten wir zunächst den Kupferkomplex $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ als BF_4^- -Salz zur Untersuchung der Ligandeneigenschaften von **1**

[*] Dr. N. J. Long, Dr. S. L. Ingham
University Chemical Laboratories
Lensfield Road, GB-Cambridge, CB21EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 223/336-362

[**] Wir danken Michael Colbert für die Durchführung der elektrochemischen Experimente.

ein. Abhängig davon, wieviele der schwachgebundenen Acetonitril-Liganden im eingesetzten Kupferkomplex ausgetauscht werden, ist eine Komplexbildung des Kupfers über ein, zwei, drei oder gar vier Schwefelatome möglich. Bei Zugabe von einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$ zu einer Lösung von **1** in CH_2Cl_2 entsteht augenblicklich eine orange Lösung von **2** (Schema 1). Die experimentellen Ergebnisse zeigen eindeutig, daß zwei Acetonitril-Liganden in $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ ausgetauscht wurden. Die Cu-S Bindung in **2** ist nicht so stark wie in anderen Cu-Thioether-Komplexen; so zerfällt **2** sich beim Filtrieren an Kieselgel oder Aluminiumoxid, wobei eingesetztes **1** wiedererhalten wurde. Wird die Reaktionslösung zu lange gerührt oder erhitzt, fällt eine unlösliche, vermutlich polymere Verbindung aus.



Schema 1. Reaktionen von **1** mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$.

Versetzt man eine Lösung von **1** nur mit einem halben Äquivalent $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$, bildet sich sofort der mäßig luftstabile, orangefarbene Komplex **3**, der in einer Ausbeute von 62% isoliert werden kann (Schema 1). Das Kation in **3** konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden ($\text{FAB}^+ \text{-MS}$: m/z 813 [$M^+ - \text{BF}_4^-$]). Wie **2** zerfällt **3** bei der Filtration. Durch Verdünnen der Reaktionslösung mit Ether konnten jedoch für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3** erhalten werden^[20].

Interessanterweise unterscheiden sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden **1** und der Komplexe **2** und **3** kaum, obwohl wiederum die neuen Komplexe in Sessel-Sessel- bzw. in Sessel-Boot-Konformation vorlagen. Wahrscheinlich ist dies auf die sehr ähnliche Struktur des Liganden **1** in den Verbindungen und wohl erst in zweiter Linie auf den großen Abstand der Kupferatome zu den Cp-Ringen infolge der schwachen Koordination zurückzuführen. Sato et al.^[13] fanden ebenfalls nur geringe Änderungen in den IR-, NMR-, und UV/VIS-Spektren verwandter freier Liganden und ihrer Komplexe. Sie schlugen als Erklärung die nur geringe Beeinflussung der Ferrocen-Einheit durch die Koordination des Metalls an den Schwefelatomen des Kronenethers vor. Diese Schlussfolgerung wurde durch erste elektrochemische Daten unterstützt^[21].

Der Cu-Komplex **3** kristallisiert in der Raumgruppe $I2(1)/a$ mit 1.5 Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur des Kations in **3** ist in Abbildung 2 gezeigt. Das Cu^{+1} -Ion wird von den Ferrocenophan-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Verzerrung kommt im Winkel $\text{S}(4\text{a})-\text{Cu}(1)-\text{S}(4)$ der $145.4(2)^\circ$ beträgt, klar zum Ausdruck. Alle Cu-S-Bindungslängen sind jedoch mit rund 2.35 \AA gleich lang und ähneln denen in analogen Cu-Komplexen mit makrocyclischen Thioethern als Liganden^[22-23]. Das Ferrocenophan wirkt als zweizähniger Ligand, wobei je ein Schwefelatom der S_3 -Brücken die Koordination zum Kupferzentrum bewerkstelligt. Diese Struktur ist nach Modellen, die die räumliche Orientierung der freien Elektronenpaare des Schwefels zeigen, nicht unerwartet. Die Ferrocenophan-Einheit hat sich gegenüber dem freien Liganden kaum verändert, jedoch sind die S-S-Bindungen, an denen S-Atome beteiligt sind, die an Cu koordinieren, mit $2.088(4) \text{ \AA}$ ($\text{S}(1)-\text{S}(2)$

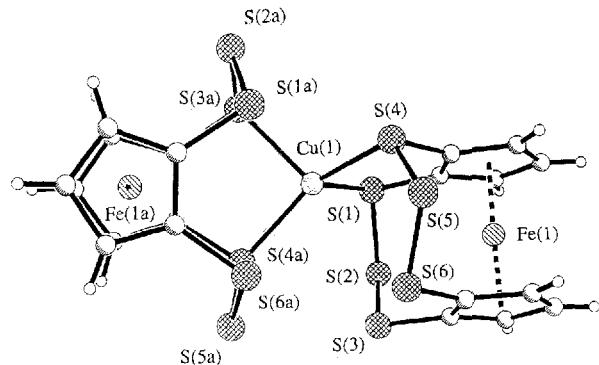


Abb. 2. Molekülstruktur des Kations in **3**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Cu}(1)\text{-S}(1)$ 2.358(3), $\text{Cu}(1)\text{-S}(4)$ 2.347(3), $\text{S}(1)\text{-S}(2)$ 2.088(4), $\text{S}(4)\text{-S}(5)$ 2.088(4), $\text{S}(2)\text{-S}(3)$ 2.037(4), $\text{S}(5)\text{-S}(6)$ 2.038(4); $\text{S}(1)\text{-S}(2)\text{-S}(3)$ 105.3(2), $\text{S}(4)\text{-S}(5)$ 103.9(2), $\text{C}(12)\text{-S}(4)\text{-S}(5)$ 101.8(4), $\text{C}(11)\text{-S}(1)\text{-S}(2)$ 103.0(4), $\text{C}(22)\text{-S}(6)\text{-S}(5)$ 104.5(4), $\text{C}(21)\text{-S}(3)\text{-S}(2)$ 103.7(4), $\text{S}(4\text{a})\text{-Cu}(1)\text{-S}(4)$ 145.4(2), $\text{S}(4\text{a})\text{-Cu}(1)\text{-S}(1)$ 106.64(10), $\text{S}(1)\text{-Cu}(1)\text{-S}(4)$ 92.46(11).

und $\text{S}(3)\text{-S}(4)$) deutlich länger sind die anderen S-S-Bindungen, bei denen kein koordinierendes S-Atom beteiligt ist ($\text{S}(2)\text{-S}(3)$: 2.037(4) \AA ; $\text{S}(5)\text{-S}(6)$: 2.038 \AA). Zum Vergleich sei noch die durchschnittliche S-S-Bindungslänge von $2.054(4) \text{ \AA}$ in den S_3 -verbrückten Ferrocenen^[17, 24] und Osmocenen^[25] angeführt. Die Verlängerung der Bindungen ist vermutlich der Verschiebung der Elektronendichte vom Schwefel auf das Kupfer-Ion zuzuschreiben.

Die Cyclopentadienyl-Liganden sind wie in allen anderen über drei Chalkogenatome verbrückten Metallocenen^[17, 24-28] parallel und ekliptisch angeordnet. Die Schwefelatome sind nur wenig aus der Ringebene verschoben, was auf nur geringe Ringspannungen schließen läßt. Ebenso unterscheidet sich die geometrische Umgebung der Brückenkopf-Schwefelatome in gebundenem und freiem Ferrocenophan kaum. Wie erwartet, liegen die S_3 -Brücken in Sessel-Sessel-Konformation vor. Dies ist die Konformation, die auch **1** in Lösung überwiegend einnimmt.

Experimentelles

2: Zu einer gelben Lösung von **1** (0.05 g, 0.13 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 werden 0.042 g (0.13 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$ zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort orange, anschließend wird bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Verdünnen der Lösung mit 25 mL Et_2O ergibt an der Phasengrenze orangefarbene Kristalle von **2** (0.037 g, 47%, Schmp. 120–122 $^\circ\text{C}$). Korrekte Elementaranalyse. $\text{FAB}^+ \text{-MS}$: m/z 526 [$M^+ - (\text{CH}_3\text{CN})_2$]; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.00$ (s, 6 H; CH_3CN), 4.09 (dd, 1 H; C_5H_3), 4.14 (d, 2 H; C_5H_3), 4.62 (t, 1 H; C_5H_3), 4.69 (m, 2 H; C_5H_3).

3: Eine Lösung von **1** (0.04 g, 0.107 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 wird mit 0.017 g (0.053 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$ versetzt. Die entstehende rote Lösung wird bei Raumtemperatur 1 h gerührt oder 5 min auf 50 $^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Lösung wird mit 20 mL Et_2O verdünnt. Bei 0 $^\circ\text{C}$ kristallisierte innerhalb von 12 h orangefarbener **3** aus (0.03 g, 62%, Schmp. 135–137 $^\circ\text{C}$). Korrekte Elementaranalyse. $\text{FAB}^+ \text{-MS}$: m/z 813 [$M^+ - \text{BF}_4^-$]; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.09$ (m, 1 H; C_5H_3), 4.14 (d, 2 H; C_5H_3), 4.62 (t, 1 H; C_5H_3), 4.69 (m, 2 H; C_5H_3).

Eingegangen am 4. Januar,
veränderte Fassung am 22. März 1994 [Z 6599]

- [1] M. Schroder, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 517; A. J. Blake, M. Schroder, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 1; G. Reid, M. Schroder, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 239; A. J. Blake, D. Collison, R. O. Gould, G. Reid, M. Schroder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 521, zit. Lit.
- [2] S. R. Cooper, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 141; S. C. Rawle, S. R. Cooper, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, *72*, 1.
- [3] D. Sellman, F. Knoch, C. Wronna, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 691.
- [4] J. J. H. Edema, H. T. Stock, J. Bater, R. M. Kellogg, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, F. van Bolhuis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 436.
- [5] D. W. Stephan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 129.

- [6] N. W. Alcock, J. C. Cannadine, G. R. Clark, A. F. Hill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1131; J. Cannadine, A. Hector, A. F. Hill, *Organometallics* **1992**, *11*, 2323.
- [7] F. Demirhan, A. Gelling, S. Irisli, J. C. Jeffery, S. N. Salek, O. S. Senturk, M. J. Went, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2765.
- [8] B. de Groot, H. A. Jenkins, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 203.
- [9] R. J. Smith, G. D. Adams, A. P. Richardson, H. J. Kuppers, P. J. Blower, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 475.
- [10] J. Casabó, L. Mestres, L. Escrivé, F. Teixidor, C. Pérez-Jiménez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1969.
- [11] A. J. Blake, E. C. Pasteur, G. Reid, M. Schröder, *Polyhedron* **1991**, 1546.
- [12] G. De Santis, L. Fabbri, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3283.
- [13] M. Sato, S. Tanaka, S. Akabori, Y. Habata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 1515; M. Sato, K. Suzuki, S. Akabori, *ibid.* **1986**, *59*, 3611; M. Sato, M. Katada, S. Nakashima, H. Sano, S. Akabori, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1979.
- [14] C. D. Hall, N. W. Sharpe, I. P. Danks, Y. P. Sang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 419; C. D. Hall, I. P. Danks, N. W. Sharpe, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 227; C. D. Hall, J. H. R. Tucker, S. Y. F. Chu, *ibid.* **1993**, 448, 175.
- [15] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Society of Chemistry, Letchworth, **1991**.
- [16] P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 409, zit. Lit.; P. D. Beer, D. B. Crowe, M. I. Ogden, M. G. B. Drew, B. Main, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2107; P. D. Beer, J. E. Nation, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 465; P. D. Beer, Z. Chen, M. G. B. Drew, J. Kingston, M. Ogden, P. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1047.
- [17] N. J. Long, S. J. Sharkey, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 23.
- [18] E. W. Abel, N. J. Long, K. G. Orrell, V. Sik, G. N. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 287.
- [19] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926; C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1319.
- [20] Kristallstrukturdaten von 3: CuFe₂S₁₂F₂BC₂₀H₁₂; $M = 899.07$; monoklin, $I\bar{2}_1a$, $a = 24.816(5)$, $b = 12.634(1)$, $c = 27.250(4)$ Å, $\beta = 90.95(2)^\circ$, $V = 8542(2)$ Å³, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.097$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.688$ mm⁻¹. Ein orangefarbener plättchenförmiger Einkristall von 3 wurde bei Raumtemperatur auf einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer (MoK α , Graphitmonochromator, $\theta_{\text{max}} = 22.5^\circ$) vermessen. Die Struktur wurde mit einer Kombination aus Patterson- und Fourier-Methoden gelöst. Die Position des H-Atoms wurde berechnet. Absorptionskorrektur mit μ -Scan (minimale und maximale Transmissionskoeffizienten: 0.8465 bzw. 0.9989). Die Verfeinerung gegen F^2 mit voller Matrix nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate für 5584 Reflexe, 520 Parameter und 10 Restraints ergab $wR2 = 0.1947$ (alle Daten) und $R1 = 0.0591$ (beobachtete Daten, 3911 Reflexe mit $F^2 > 2\sigma(F^2)$), $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0.015$, GOF (alle Daten) = 1.109. Restelektronendichte 1.917/−0.656 e Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [21] Die Elektrodenpotentiale für das Ferrocen-Redoxzentrum von **1** und **3** unterscheiden sich nur um 0.02 V. Dies bedeutet, daß die Komplexierung des Kupfers nur wenig Einfluß auf die elektrochemischen Eigenschaften hat. **3** zersetzt sich schnell während des elektrochemischen Experiments. Vollständige Diskussion der elektrochemischen Daten von doppelt über drei Chalkogenatome verbrückten Ferrocenen: N. J. Long, P. R. Raithby, P. Janello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [22] N. Atkinson, A. J. Blake, M. G. B. Drew, G. Forsyth, R. O. Gould, A. J. Laverty, G. Reid, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2993.
- [23] M. Melnik, L. Macaskova, C. E. Holloway, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *126*, 71.
- [24] B. R. Davis, I. Bernal, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1972**, *2*, 107.
- [25] E. W. Abel, N. J. Long, A. G. Osborne, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 117.
- [26] A. G. Osborne, R. E. Hollands, R. F. Bryan, J. A. K. Howard, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 395.
- [27] A. J. Blake, R. O. Gould, A. G. Osborne, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 297.
- [28] M. Herberhold, P. Leitner, U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1503.

Redox-kontrollierte Erkennung von Ag⁺-Ionen in einem Makrocyclus mit zwei SH-Gruppen oder einer S-S-Brücke innerhalb des Bindungshohlraums**

Tatsuya Nabeshima*, Hiroyuki Furusawa und Yumihiko Yano

Ein hochgestecktes und herausforderndes Ziel in der Wirt-Gast-Chemie ist die Entwicklung eines Wirtmoleküls, dessen spezifische Erkennungsfähigkeit ähnlich wie beispielsweise bei der Allosterie oder bei kooperativen Effekten geregelt wird^[1]. Der Effektor als äußerer Reiz kann ein Molekül, Ion, Elektron usw. sein^[2]. Wir waren an einem Elektron als Effektor interessiert, da die Redoxreaktion zwischen Thiolen und Disulfiden die enzymatische Aktivität von Ribonuclease vollständig kontrollieren kann^[3]. Künstliche Systeme lassen sich mit dieser Redoxreaktion jedoch nur sehr schwer steuern^[4]; so konnten die Redoxformen nicht quantitativ ineinander überführt werden^[5] oder eine reduzierte Form war hochempfindlich gegenüber molekularem Sauerstoff und wurde leicht oxidiert^[6]. Ein noch schwerwiegenderes Problem ist außerdem, daß eine Erkennungsstelle trotz einer durch die Redoxreaktion induzierten großen Konformationsänderung nicht vollständig eliminiert werden konnte.

Wir berichten nun über ein neues Konzept zum Schalten einer Erkennungsstelle (Abb. 1), nämlich die Umwandlung eines Moleküls von einem offenen in einen geschlossenen Zustand, wobei

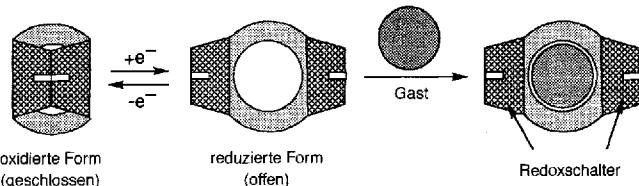


Abb. 1. Prinzip der Kontrolle der molekularen Erkennung durch einen Redoxschalter.

die zuvor erwähnte Redoxreaktion zur Steuerung dient, und wir berichten über den neuartigen künstlichen Ionophor **1**, der in zwei Formen auftreten kann: **1(red)**, die reduzierte Form (offener Zustand), **1(ox)**, die oxidierte Form (geschlossener Zustand), der auf der Grundlage dieses Konzepts entworfen wurde. **1** mit seinen beiden Formen ist ein neuartiger makrocyclischer Polyether mit einem Redoxschalter, nämlich die schwefelhaltigen Gruppen innerhalb des Bindungshohlraums. Dieses System löste sämtliche zuvor angeschnittenen Probleme und regelt eine bemerkenswert hohe Ag⁺-Affinität. Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel von molekularem Schalten zur Kontrolle der Ionenerkennung.

Zur Synthese von **1** wurde zunächst das Tribromid **2**^[7] mit Diethylenglycol im Überschuß zum Diol **3** umgesetzt (Schema 1). Durch Reaktion von **2** und **3** wurde das cyclische Di bromid **4** in 34% Ausbeute erhalten. Lithierung von **4** und anschließende Behandlung mit elementarem Schwefel lieferte **1(red)**, welches zwei Thiolgruppen trägt, nach dem Umkristalli-

[*] Prof. Dr. T. Nabeshima, H. Furusawa, Prof. Dr. Y. Yano
Department of Chemistry, Gunma University
Kiryu, Gunma 376 (Japan)
Telefax: Int. + 277/30-1300

[**] Diese Arbeit wurde von der Gunma University Foundation for Science and Technology gefördert.