

Experimentelles

Nadeln der Kiefernkeimlinge wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in einem Mikrodismembrator II (Braun, Melsungen, Deutschland) homogenisiert und in 1.0 mL Methanol pro 100 mg Homogenisat bei Raumtemperatur eine Stunde im Dunklen extrahiert. Nach 10 min Zentrifugieren bei 16000 g und 4 °C wurde der Überstand abgenommen und bei -80 °C gelagert oder durch RP-HPLC unter Verwendung einer Beckman-HPLC-System-Gold-Anlage (Beckman, München, Deutschland) analysiert (Nova-Pak (4 µm), 3.9 mm × 300 mm, Waters, Eschborn, Deutschland). Eluiert wurde mit einem Gradienten von 30–45% Acetonitril in Wasser mit 0.1% (w/v) Ammoniumformiat in 2% (v/v) Ameisensäure in 25 min bei einer Fließgeschwindigkeit von 1 mL min⁻¹. Die Elution wurde UV/VIS-spektral-photometrisch (Dioden-Array-Detektor 136, Beckman) verfolgt.

Die ES-MS-Messungen erfolgten mit einem Sciex-API-III-Tripelquadrupol-Massenspektrometer, ausgerüstet mit einer Ionenspray-Ionenquelle (Sciex, Thornhill, Ontario, Kanada). Die ES-Spannung betrug 4.9 kV, die Orifice-Spannung zwischen 80 und 100 V. Kollisionsinduzierte (CID) Spektren (Tochter-, Mutter- und Neutralverlust-Ionen-Scans) wurden mit Argon als Kollisionsgas bei einer Dichte von 2×10^{14} – 5×10^{14} Atomen pro cm² und Kollisionsenergien von 30–50 eV erhalten. Für die ES-MS-Experimente wurden die gereinigten, in Acetonitril gelösten Substanzen direkt in das Elektrospray-Interface injiziert und im Positiv-Ionen-Modus vermessen. Ammoniumacetat-Zugabe förderte die Bildung von $[M + H]^+$ -Ionen und unterdrückte zugleich die Entstehung anderer Addukt-Ionen $[M + X]^+$ (X = Na, K). Die Probenlösungen (1 µg µL⁻¹) wurden bei einem konstanten Fluß von 5 µL min⁻¹ mit einer medizinischen Spritzen-Infusionspumpe (Model 22, Harvard Apparatus, South Natick, USA) in Kombination mit einer 100 µL-Mikrospritze (Hamilton, Reno, Nevada, USA) in das ES-Interface injiziert.

Zur Probenvorbereitung für die TOF-SIMS-Messungen [9] (im Negativ-Ionen-Modus) wurden auf einen polierten Edelstahltafel 35 µg cm⁻² Nitrocellulose (gelöst in Aceton) mittels einer Elektrosprühvorrichtung aufgetragen. Die Probe wurde in *tert*-Butylalkohol gelöst (1 µg µL⁻¹) und 1 µL davon auf die Nitrocellulose getropft. Zur Ionisierung wurden die Proben mit einem gepulsten 30 keV-SF₆⁺-Strahl (3 nA, Pulsdauer 5 ns) unter einem effektiven Einfallswinkel von 42° bombardiert. Die Flugstrecke betrug 60 cm. Ein Transientenrecorder [13] zeichnete für jeden Primärpuls (<10 Primärteilchen pro Puls) das gesamte Flugzeitspektrum auf.

Abbaureaktionen: a) Alkalische Hydrolyse mit NaOH: Etwa 20 µg 1 oder 2, gelöst in 200 µL Methanol, wurden mit 100 µL 0.5proz. wäßriger NaOH-Lösung 20 min in einem Heizblock (Liebisch, Bielefeld, Deutschland) auf 45 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 1 N HCl neutralisiert (pH-Meter, pH 521, WTW, Weilheim, Deutschland) und die entstandenen Reaktionsprodukte direkt durch RP-HPLC analysiert. – b) Methanololyse: Die Verbindungen 1 und 2 wurden in reinem Methanol vier Wochen stehen gelassen, wobei jeweils zwei neue Produkte entstanden; die Reaktion wurde RP-HPL-chromatographisch verfolgt.

Eingegangen am 12. Juli 1994 [Z 7120]

Stichworte: Naturstoffe · Sonnenschutzpigmente · Strukturaufklärung

- [1] J. B. Kerr, C. T. McElroy, *Science* **1993**, 262, 1032–1034.
 [2] B. Langer, E. Wellmann, *Photochem. Photobiol.* **1990**, 52, 861–863.
 [3] C. J. Beggs, E. Wellmann, H. Grisebach in *Morphogenesis in Plants* (Hrsg.: R. E. Kendrick, G. H. M. Kronenberg), Martinus Nijhoff, Dordrecht, **1986**, S. 467–499.
 [4] M. Tevini, A. H. Teramura, *Photochem. Photobiol.* **1989**, 50, 479–487.
 [5] a) J. H. Sullivan, A. H. Teramura, *Trees* **1992**, 6, 115–120; b) E. H. DeLucia, T. A. Day, T. C. Vogelmann, *Plant Cell Environ.* **1992**, 15, 921–929.
 [6] J. P. Schnitzler, T. P. Jungblut, M. Köfferlein, C. Langebartels, W. Heller, H. Sandermann, Jr., *Plant Cell Environ.*, eingereicht.
 [7] G. Seckmeyer, H. D. Payer, *J. Photochem. Photobiol. B* **1993**, 21, 175–181.
 [8] S. Z. Ivanova, G. G. Zapesochay, N. A. Tyukavkina, S. A. Medvedeva, *Chem. Nat. Compd. (Engl. Trans.)* **1978**, 14, 335–336.
 [9] W. Szymczak, K. Wittmaack, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1994**, 88, 149–153.
 [10] a) W. E. Gläbgen, H. U. Seitz, J. W. Metzger, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* **1992**, 21, 271–277; b) W. E. Gläbgen, V. Wray, D. Strack, J. W. Metzger, H. U. Seitz, *Phytochemistry* **1992**, 31, 1593–1601; c) W. E. Gläbgen, J. W. Metzger, S. Heuer, D. Strack, *ibid.* **1993**, 32, 1525–1527; d) S. Heuer, V. Wray, J. W. Metzger, D. Strack, *ibid.* **1992**, 31, 1801–1807; S. Heuer, S. Richter, J. W. Metzger, V. Wray, M. Nimtz, D. Strack, *ibid.* **1994**, 37, 761–767.
 [11] K. J. Lenzian, A. Nakajima, H. Ziegler, *Trees* **1986**, 1, 47–53.
 [12] J.-P. Schnitzler, T. P. Jungblut, W. Heller, P. Hutzler, U. Heinzmann, E. Schmelzer, D. Ernst, C. Langebartels, H. Sandermann, Jr., *Plant J.*, eingereicht.
 [13] W. Szymczak (GSF-Forschungszentrum), DE-B 3904308, **1993**; US-A 4970390, **1990**.

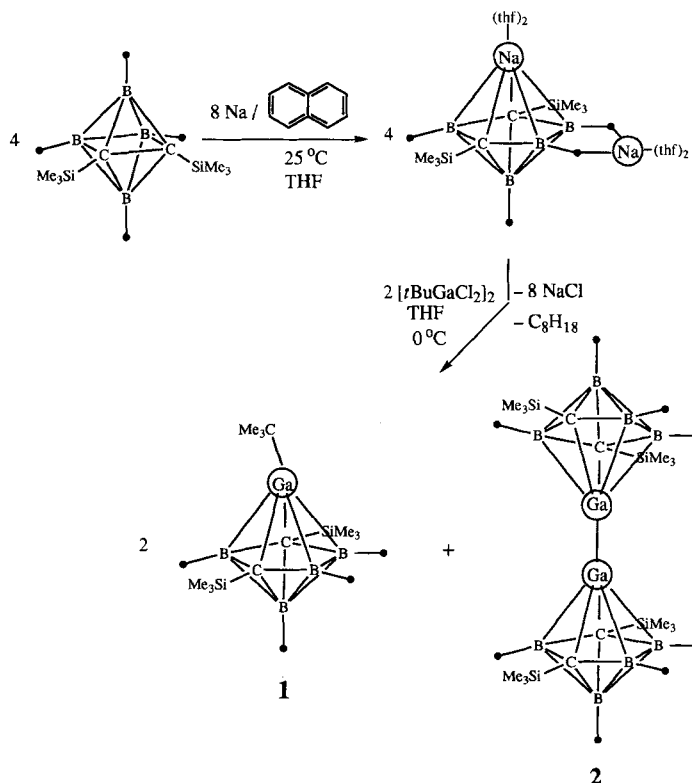
Überraschende Bildung eines Carboran-substituierten Digallans**

Anil K. Saxena, Hongming Zhang, John A. Maguire, Narayan S. Hosmane* und Alan H. Cowley*

Professor M. Frederick Hawthorne
zum 65. Geburtstag gewidmet

Klassische anorganische Verbindungen mit Ga-Ga-Bindungen wie Ga₂Br₃^[1] sind seit einigen Jahren, metallorganische Derivate mit Ga-Ga-Bindungen erst seit kurzem bekannt^[2]. Bislang konnten nur die Strukturen der Ga^I- und Ga^{II}-Verbindungen [GaC(SiMe₃)₃]₄^[3] und Ga₂R₄ (R = (Me₃Si)₂CH^[4], 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂^[5], 2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂^[6]) ermittelt werden. Wir berichten nun über eine neue Verbindungsklasse, bei der die Ga-Ga-Bindung durch 2,4-Dicarba-*nido*-hexaborat(2-)-Liganden stabilisiert wird.

Die Reaktion von 1 Äquiv. [Ga(*t*Bu)Cl₂]₂ mit 2 Äquiv. des Dinatriumsalzes *closo-exo*-5,6-Na(thf)₂-1-Na(thf)₂-2,4-(SiMe₃)₂-2,4-C₂B₄H₄^[7] ergab ein Gemisch der beiden Produkte 1 und 2 (Schema 1), die durch fraktionierende Destillation und Sublimation getrennt wurden. Die Verbindung 1 ist ein luft- und



Schema 1. ● = H.

[*] Prof. Dr. N. S. Hosmane, Dr. A. K. Saxena, Dr. H. Zhang, Prof. Dr. J. A. Maguire
Department of Chemistry, Southern Methodist University
Dallas, TX 75275 (USA)
Telefax: Int. + 214/768-4089

Prof. Dr. A. H. Cowley
Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-6822

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9400672 für N. S. H. und CHE-9108228 für A. H. C.), der Robert A. Welch Foundation (N-1016 für N. S. H. und F-135 für A. H. C.) und dem Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.

feuchtigkeitsempfindliches, farbloses Öl, für das die Zusammensetzung $C_{12}H_{31}B_4GaSi_2$ durch Elementaranalyse und hochauflösende Massenspektrometrie bestimmt wurde^[8]. Die 1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren von **1** sind denen des strukturell charakterisierten Isomers mit im Carboranergüst benachbarten Kohlenstoffatomen, *closo*-(*t*Bu)Ga-2,3-(SiMe₃)₂-2,3-C₂B₄H₄^[9], sehr ähnlich. Deshalb kann auch für **1** eine *closo*-Struktur mit einer η^5 an den Carboran-Käfig gebundenen Ga*t*Bu-Einheit angenommen werden.

Die Verbindung **2** ist ein luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff mit der empirisch ermittelten Zusammensetzung (Me₃SiC)₂(BH)₄Ga. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **2**^[8] legte das Vorhandensein von drei basalen und einem apicalen Boratom nahe. Diese Beobachtungen sowie der Nachweis von basalen Kohlenstoffatomen im ^{13}C -NMR-Spektrum und von Trimethylsilyl-Gruppen im 1H -NMR-Spektrum lassen auf intakte Me₃Si-substituierte C₂B₃-Teilstrukturen schließen. Jedoch treten weder im ^{13}C - noch im 1H -NMR-Spektrum von **2** den *t*Bu-Gruppen entsprechende Signale auf. Im hochauflösenden EI-Massenspektrum wurde der dem Dimer **2** entsprechende Peak bei $m/z = 574.1765$ detektiert sowie die dem Isotopenverhältnis entsprechenden Signale. Andere intensive Signalgruppen können dem [Dimer-Me]⁺ und dem [Monomer]⁺ zugeordnet werden. Galliumhydrid-Einheiten konnten massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden; auch wurden keine IR- oder Raman-Banden in der Ga-H-Valenzschwingungs-Region beobachtet.

Die postulierte Struktur von **2** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt^[10]. Im kristallinen Zustand liegen diskrete dimere Moleküle vor (Abb. 1), die keine ungewöhnlich

C₆H₂)₄ (2.479(1) Å)^[6], interessanterweise innerhalb der experimentellen Fehlergrenze jedoch gleich lang wie der im Radikalanion [Ga₂(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₄]^{•-} (2.343(2) Å)^[5]. Diese beiden Verbindungen weisen die kürzesten Ga-Ga-Abstände auf. Molecular-Modeling-Untersuchungen^[13] zeigen, daß die Ga-Ga-Bindung in **2** sterisch deutlich weniger abgeschirmt ist als die in den zuvor beschriebenen Digallanen. Daher erscheint es möglich, daß die Bindungslänge in **2** der einer „normalen“ Ga-Ga-Einfachbindung in metallorganischen Verbindungen entspricht^[14].

Wurde die Dinatriumvorstufe in Schema 1 durch die entsprechende Dilithiumverbindung ersetzt, so erhielt man ohne die Eliminierung der *t*Bu-Gruppen ausschließlich das *closo*-Gallacarboran **1**^[15]. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion der Dilithiumverbindung mit [Ga(*t*Bu)Cl₂]₂ in einer einfachen Ligandenaustausch-Reaktion **1** ergibt. Während der Bildungsmechanismus von **2** nicht bekannt ist, zeigte die Abhängigkeit der Reaktion von der Art des Alkalimetalls in der Carboranvorstufe an, daß **2** wahrscheinlich nicht über eine einfache Eliminierung der *t*Bu-Gruppen während der Aufarbeitung von **1** durch eine Vakuum-Destillation gebildet wird. Man würde erwarten, daß eine solche Eliminierung die Bildung einer Verbindung mit Hydridbrücken, nämlich [(Carboran)Ga(μ-H)]₂, anstelle der von **2** förderte. Die Tatsache, daß es weder im Falle der Dilithium- noch der Dinatriumverbindung Anzeichen für die Bildung von Ga-H-Bindungen enthaltenden Produkte gab, spricht gegen die beträchtliche Zersetzung von **1** während der Aufarbeitung. Interessanterweise gelang es uns nicht, **2** durch Reaktionen des Dicarba-*nido*-hexaborats(2-)-Ions mit Ga₂Cl₄ · 2 Dioxan oder mit GaCl₃ zu erhalten.

Die beiden C₂B₃-Carboranflächen in **2** sind etwas gekippt in bezug auf das jeweilige Ga-Atom angeordnet (slip distortion), so daß die Ga(1)-B(2)- und Ga(2)-B(12)-Abstände etwa 0.1 Å länger als die anderen Atomabstände der Galliumatome zur entsprechenden C₂B₃-Einheit sind. Die Orientierung der beiden C₂B₃-Flächen zueinander wird durch den C(13)-Ga(2)-Ga(1)-C(3)-Diederwinkel von 58.3° beschrieben.

Experimentelles

Man ließ 8.04 mmol *closo-exo*-5,6-Na(thf)₂-1-Na(thf)₂-2,4-(SiMe₃)₂-2,4-C₂B₄H₄ [7] 4 h lang bei 0 °C mit 4.02 mmol wasserfreiem *t*BuGaCl₂ (1.59 g) in 25 mL wasserfreiem THF reagieren. Während dieser Zeit färbte sich die Lösung blaßgelb und ein grauer Feststoff begann sich abzuseiden. Zu diesem Zeitpunkt wurden das Lösungsmittel und C₆H₁₈ (spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht quantitativ erfaßt) aus dem heterogenen Reaktionsgemisch entfernt, was ein graues halbfestes Produkt ergab. Dieser Rückstand wurde einer sequentiellen fraktionierenden Destillation/Sublimation unterzogen. Eine farblose ölige Flüssigkeit, später als **1** identifiziert, wurde zwischen 80–85 °C bei einem Druck von 1.3 kPa in einem abnehmbaren, auf 0 °C gekühlten U-Rohr gesammelt (1.02 g, 2.96 mmol; 37%). Bei weiterem Erhitzen des grauen Rückstands auf 110–120 °C im Vakuum sublimierte aus dem Reaktionskolben ein farbloser, transparenter, kristalliner Festkörper, der später als **2** identifiziert wurde, in ein zweites abnehmbares, auf 0 °C gekühltes U-Rohr (die Seitenarme des Reaktionskolbens und des U-Rohres wurden während der Sublimation mit einem Heizband auf etwa 100 °C gehalten). Die Ausbeute an hochgradig luft- und feuchtigkeitsempfindlichem **2** betrug 13% (0.308 g, 0.536 mmol). Verbindung **2** (Schmp. 48–49 °C) ist sowohl in polaren als auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich. Der graue Rückstand, der nach der zweiten Sublimation im Reaktionsgefäß zurückblieb, war in polaren und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich und wurde verworfen.

Eingegangen am 3. August,
veränderte Fassung am 11. Oktober 1994 [Z 7206]

Stichworte: Carborane · Digallane · Galliumverbindungen

- [1] W. Hönle, G. Gerlach, W. Weppner, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1986**, 61, 171.
[2] Eine ausgezeichnete Übersicht gibt W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1386.

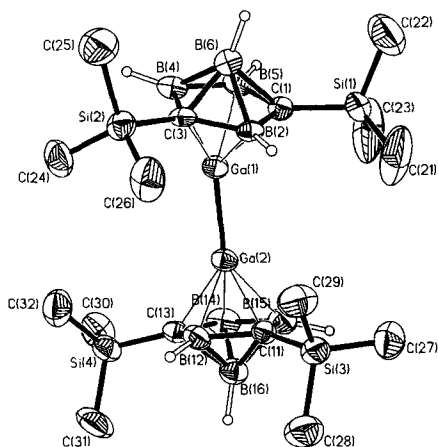


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Die Silyl-H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Ga(1)-Ga(2) 2.340(2), Ga(1)-Z(1) 1.679, Ga(1)-C(1) 2.164(8), Ga(1)-B(2) 2.232(11), Ga(1)-C(3) 2.146(10), Ga(1)-B(4) 2.145(11), Ga(1)-B(5) 2.125(10), Ga(2)-Z(2) 1.679, Ga(2)-C(11) 2.171(7), Ga(2)-B(12) 2.241(10), Ga(2)-C(13) 2.160(8), Ga(2)-B(14) 2.136(15), Ga(2)-B(15) 2.136(11); Z(1)-Ga(1)-Ga(2) 159.6, Z(2)-Ga(2)-Ga(1) 164.4. Z = Mittelpunkt des C₂B₃-Fünfrings.

kurzen intermolekularen Abstände aufweisen. In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten finden sich keine Hinweise auf Ga-H-Bindungen, und der Ga-Ga-Abstand in **2** (2.340(2) Å) ist um mehr als 0.2 Å kürzer als die formal nichtbindenden Ga...Ga-Abstände in den Hydrid-verbrückten Verbindungen Ga₂H₆ (2.580(2) Å)^[11] und Me₂Ga(μ-H)₂GaMe₂ (2.610(5) Å)^[12]. Der Ga-Ga-Abstand in **2** ist auch kürzer als jene in den Digallanen Ga₂[CH(SiMe₃)₂]₄ (2.541(1) Å)^[4], Ga₂(2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂)₄ (2.513(3) Å)^[5] und Ga₂(2,4,6(CF₃)₃-

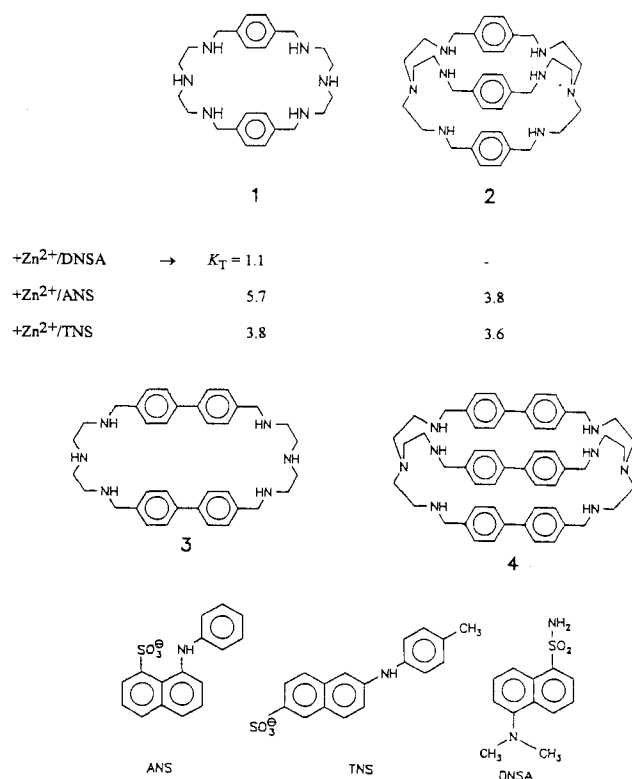
- [3] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [4] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [5] X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. R. Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 717.
- [6] R. D. Schluter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2070.
- [7] N. S. Hosmane, L. Jia, H. Zhang, J. W. Bausch, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3793.
- [8] ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 295 K, bezogen auf den externen Standard TMS): **1**: δ = 5.0–3.8 (br, 3H; basales BH, $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B})$: nicht aufgelöst), 0.97 (s, 9H; CMe_3), 0.16 (s, 18H, SiMe_3), das Signal des apicalen BH konnte nicht bestimmt werden; **2**: δ = 4.8–3.6 (br, 3H; basales BH, $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B})$: nicht aufgelöst), 0.32 (s, 18H; SiMe_3), das Signal des apicalen BH konnte nicht bestimmt werden; ^{11}B -NMR (64.2 MHz, C_6D_6 , 295 K, bezogen auf den externen Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): **1**: δ = 16.6 (d, 1B; basales BH, $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B})$ = 164.8 Hz), 11.3 (d, 2B; basales BH, $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B})$ = 146.5 Hz, –38.0 (d, 1B; apicales BH, $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B})$ = 174.0 Hz); **2**: δ = 11.1 (d, 3B; basales BH, $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B})$: nicht aufgelöst), –31.9 (d, 1B; apicales BH, $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B})$ = 156.3 Hz); ^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6 , 295 K, bezogen auf den externen Standard TMS): **1**: δ = 105.01 (s, br, Käfig-Kohlenstoff-Atome), 30.62 (q, Me, $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ = 121.09 Hz, $^3J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ = 6.43 Hz), 29.68 (s, br, CMe_3), 0.81 (q, SiMe_3 , $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ = 117.69 Hz); **2**: δ = 108.67 (s, br, Käfig-Kohlenstoff-Atome), 0.33 (q, SiMe_3 , $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ = 121.27 Hz); IR (cm^{-1} ; CDCl_3 vs. CDCl_3): **1**: 2564.3 (s) [$\nu(\text{B-H})$]; **2**: 2563.8 (s) [$\nu(\text{B-H})$]. Massenspektroskopische Analysen (hochauflösendes Electron Impact (HREI) Peak Match): theoretische Masse von **1** ($^{12}\text{C}_{12}^{1}\text{H}_{31}^{11}\text{B}_4^{28}\text{Si}_2^{69}\text{Ga}$): m/z 344.1599, gemessene Masse: m/z 344.1593; **2** ($^{12}\text{C}_{16}^{1}\text{H}_{44}^{11}\text{B}_8^{28}\text{Si}_4^{69}\text{Ga}_2$): m/z 574.1779, gemessene Masse: m/z 574.1765. Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{B}_4\text{Si}_2\text{Ga}$ **1**, ber. (gef.): C 41.85 (41.38), H 9.00 (9.28); für $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{B}_8\text{Si}_4\text{Ga}_2$ **2**, ber. (gef.): C 33.43 (33.42), H 7.66 (7.25).
- [9] N. S. Hosmane, K.-J. Lu, H. Zang, L. Jia, A. H. Cowley, M. A. Mardones, *Organometallics* **1991**, *10*, 963.
- [10] Kristallographische Daten von **2**: $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{B}_8\text{Si}_4\text{Ga}_2$, M = 574.8, triklin, $P\bar{1}$, a = 10.986(4), b = 11.836(4), c = 14.616(5) Å, α = 92.16(3), β = 103.75(3), γ = 116.13(3)°; V = 1631(1) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.167 g cm^{–3}, μ = 1.798 mm^{–1}. Von 3706 auf einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer gesammelten Daten waren 3477 Reflexe unabhängig, von denen 2069 als beobachtet eingestuft wurden [$I > 6.0\sigma(I)$]. Die Daten wurden Lorentz-, polarisations- und absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode auf PC-Computern mit SHELXTL-Plus (G. M. Sheldrick, Structure Determination Software Program Package, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, USA, **1990**) gelöst. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. H-Atome des Carboran-Käfigs wurden mit Differenz-Fourier-Analysen lokalisiert, Methyl-H-Atome wurden nach dem Riding Model verfeinert. Die Verfeinerung von **2** konvergierte bei R = 0.0388, wR = 0.0468 und GOF = 1.03 für die beobachteten Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58695 angefordert werden.
- [11] C. R. Pulham, A. J. Downs, M. F. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5149.
- [12] P. L. Baxter, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 807.
- [13] A. Decken, University of Texas, Austin, persönliche Mitteilung.
- [14] Wir danken einem Gutachter für diesen Hinweis.
- [15] A. K. Saxena, H. Zhang, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, A. H. Cowley, unveröffentlicht.

Komplexe aus Polyazacyclophanen, Fluoreszenzindikatoren und Metallkationen – ein Beispiel für Allosterie durch Ringkontraktion**

Ralf Baldes und Hans-Jörg Schneider*

Synthetische Wirt-Gast-Systeme lassen sich verhältnismäßig einfach so konzipieren, daß sie im Rezeptor mehrere konformativ stark gekoppelte Bindungszentren auch für organische Substrate enthalten^[1]. Wir berichten hier über ternäre Komplexe, bei welchen die zu einem lipophilen Gastmolekül räumlich passende Cavität durch Kontraktion eines Hohlraums erreicht wird, welche ihrerseits durch Bindung von Metallkationen eingeleitet wird.

Die nach Literaturvorschriften^[2] hergestellten Polyazacyclophane **1** und **2** (Schema 1) zeigen in molekülmechanischen Simulationen (CHARMM-Kraftfeld^[3]) in Abwesenheit von kom-



Schema 1. Strukturen der Wirtliganden **L** und Gastmoleküle **G** (Fluoreszenzindikatoren) mit Angabe der Gleichgewichtskonstanten (in Einheiten von 10^{-3} M^{-1} , Wasser, 25 °C) für die Ternärkomplexe $\mathbf{1} \cdot \mathbf{G} \cdot \text{Zn}^{2+}$.

plexierenden Metallkationen eine nahezu sphärische Gestalt mit einem weiten Hohlraum (Abb. 1a). Erst die Bindung z.B. von Zink-Ionen an den Ethylendiamineinheiten führt zu engeren und stärker anisotropen Cavitäten (Abb. 1b), welche Gastmoleküle vom Naphthalin-Typ, optimal einzuhüllen vermögen (Schema 2, Abb. 1c). Die für die Ausbildung des engeren Hohl-

[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, Dipl.-Chem. R. Baldes
Fachrichtung Organische Chemie der Universität des Saarlandes
D-66144 Saarbrücken
Telefax: Int. + 681/302-4105

[**] Supramolekulare Chemie, 49. Mitteilung. Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Gutachtern für wertvolle Literaturhinweise.
48. Mitteilung: H.-J. Schneider, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 227.