

xan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3/1–3/2) wurde **1** aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O umgefällt (Ausbeute 74 mg, 12 %). Rotbraunes, glasartiges Produkt. UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 259 (390 000), 319 (sh, 131 400), 378 (sh, 67 900), 403 (sh, 101 150), 420 (454 260), 479 (15 500), 513 (29 850), 547 (12 750), 587 (9650), 644 nm (4030); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2965 (s), 2854 (s), 1748 (s), 1597 (s), 1457 (s), 1376 (w), 1345 (w), 1294 (m), 1280 (m), 1235 (s), 1205 (s), 1189 (w), 1171 (s), 1112 (w), 1104 (w), 1060 cm<sup>-1</sup> (m); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = –2.78 (br. s, 2H), 0.86 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 48H), 1.26 (m, 288H), 1.66 (m, 32H), 3.82 (br. t, 32H), 5.25–5.60 (m, 24H), 6.05–6.20 (m, 8H), 6.33 (br. s, 8H), 6.48 (br. s, 16H), 7.85–8.05 (m, 4H), 8.10–8.25 (m, 8H), 8.75–9.10 (m, 8H); Elementaranalyse (C<sub>564</sub>H<sub>478</sub>N<sub>4</sub>O<sub>48</sub> (8080)): ber.: C 83.8, H 6.0, N 0.7; gef.: C 83.8, H 6.5, N 0.6.

Eingegangen am 2. März 1998 [Z11543]

**Stichwörter:** Elektrochemie • Fullerene • Porphyrinoide

- [1] Übersicht über an Donorgruppen gebundene Fullerene: H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mat.* **1997**, *9*, 537–546.
- [2] Für neue Beispiele photochemischer Vorrichtungen auf Porphyrinbasis siehe: a) A. Ozuka, N. Tanabe, R.-P. Zhang, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1993**, 1505–1508; b) S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7519–7520; c) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *ibid.* **1994**, *116*, 9759–9760; d) H. L. Anderson, S. J. Martin, D. D. C. Bradley, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 711–713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 655–657; e) N. Solladié, J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1996**, *108*, 957–960 bzw. **1996**, *35*, 906–909; f) D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3285–3286; g) C. A. Hunter, R. J. Shannon, *Chem. Commun.* **1996**, 1361–1362; h) A. K. Burrell, W. Campbell, D. L. Officer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1249–1252; i) S. Kawabata, I. Yamazaki, Y. Nishimura, A. Osuka, *Perkin Trans. 2* **1997**, 479–484.
- [3] a) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**; b) F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, *271*, 317–323.
- [4] a) S. I. Khan, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4919–4920; b) T. G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 103–104; c) F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1995**, 781–782; d) R. M. Williams, J. M. Zwiir, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4093–4099; e) M. Maggini, A. Donò, G. Scorrano, M. Prato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 845–846; f) J. M. Lawson, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, Y.-Z. An, G. A. Ellis, M. G. Ranasinghe, S. I. Khan, A. G. Franz, P. S. Ganapathi, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5032–5054; g) D. Armspach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecroft, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **1996**, 2009–2010; h) K. Dürr, S. Fielder, T. Linßen, A. Hirsch, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1375–1378; i) D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974–980; j) P. R. Ashton, F. Diederich, M. Gómez-López, J.-F. Nierengarten, J. A. Preece, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1611–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1448–1451.
- [5] P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. Macpherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 537–541.
- [6] a) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1995**, 265–266; b) T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7971–7974; c) H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1996**, 199–200; d) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11 771–11 782; e) D. Kuciauskas, S. Lin, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15926–15932; f) M. G. Ranasinghe, A. M. Olivier, D. F. Rothenfluh, A. Salek, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4797–4800; g) H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2738–2739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2626–2629.
- [7] I. G. Safanov, P. S. Baran, D. I. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8133–8136.
- [8] L. S. Chen, G. J. Chen, C. Tamborski, *J. Organometal. Chem.* **1981**, *215*, 281–291.
- [9] a) D. Seebach, H. Neumann, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 847–853; b) J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, N. Solladié, A.-M. Albrecht-Gary, M. Meyer, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 409–426; c) R. F. Carina, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9110–9116.
- [10] M. Bodansky, *Principles of Peptide Synthesis*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1993**.
- [11] J.-F. Nierengarten, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7737–7740.
- [12] a) J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2242–2244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2101–2103; b) J.-F. Nierengarten, A. Herrmann, R. R. Tykwinski, M. Rüttimann, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 293–316; c) J.-F. Nierengarten, T. Habicher, R. Kessinger, F. Cardullo, F. Diederich, V. Gramlich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *ibid.* **1997**, *80*, 2238–2276.
- [13] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.
- [14] a) J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969–4970; b) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
- [15] a) R. W. Wagner, D. S. Lawrence, J. S. Lindsey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3069–3070; b) J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828–836.
- [16] S. Chardon-Noblat, J.-P. Sauvage, P. Mathis, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 631–633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 593–595.
- [17] N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 406–416.
- [18] F. Cardullo, P. Seiler, L. Isaacs, J.-F. Nierengarten, R. F. Haldimann, F. Diederich, T. Mordasini-Denti, W. Thiel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 343–371.

## Konzertierte Rotation in einem tertiären aromatischen Amid: auf dem Weg zu einem einfachen molekularen Getriebe\*\*

Jonathan Clayden\* und Jennifer H. Pink

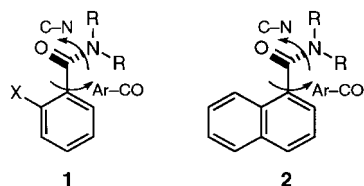
Der Entwurf molekularer Analoga makroskopischer mechanischer Bauelemente ist ein wichtiger Schritt bei allen Ansätzen, Vorrichtungen zu konstruieren, die eine mechanische Funktion<sup>[1]</sup> haben oder auf molekularer Ebene Information speichern oder übertragen können.<sup>[2]</sup> Neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet umfassen Konzeption und Synthese molekularer Bremsen und Schalter,<sup>[3–5]</sup> Sperräder,<sup>[6]</sup> Drehkreuze<sup>[7]</sup> und Getriebe.<sup>[8, 9]</sup> Wir haben gezeigt, daß eine Reihe von konformativ miteinander verzahnten tertiären Amididen als Vorrichtung zur Übertragung stereochemischer Information fungieren kann.<sup>[10]</sup> Nach den anfänglichen Studien von Mislow und Iwamura<sup>[8]</sup> befaßten sich die meisten Unter-

[\*] Dr. J. P. Clayden, Dr. J. H. Pink  
Department of Chemistry, University of Manchester  
Oxford Road, Manchester M13 9PL (Großbritannien)  
Fax: (+44) 161-275-4939  
E-mail: j.p.clayden@man.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Leverhulme-Stiftung, von der Fa. Zeneca (Strategic Research Fund) und von der Royal Society gefördert. Wir danken G. R. Tharmaratnam für die Herstellung von **3** und Dr. C. I. F. Watt für hilfreiche Diskussionen.

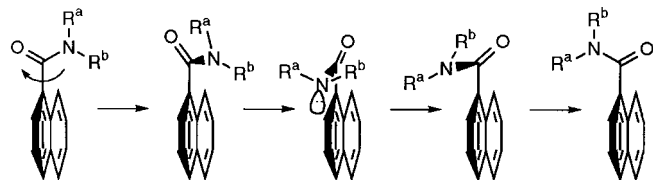
suchungen über molekulare Zahnradgetriebe mit der Frage der konzertierten Rotation in relativ komplexen Systemen auf Triptycyl-Basis.<sup>[11]</sup> Wir untersuchten nun ein wesentlich einfacheres Modell für ein molekulares Zahnradgetriebe, ein tertiäres aromatisches Amid, und zeigen hier, daß zwei dynamische Prozesse – die Rotation um die C-N- und die um die Ar-CO-Bindung – konzertiert ablaufen können.

Im Grundzustand steht bei den tertiären, 2-substituierten Benzoessäureamiden **1**<sup>[12]</sup> und 1-Naphthoesäureamiden **2**<sup>[13]</sup> die Amidgruppe senkrecht auf dem aromatischen Ring (Schema 1), und typische Werte für die Energiebarriere der Rotation um die Aryl-CO-Bindungen sind  $>65 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[14]</sup> Wie bei allen Amiden sind auch bei **1** und **2** die C-N-Bindungen rotatorisch eingeschränkt, wobei die Energiebarrieren für den Austausch der beiden R-Gruppen ähnlich groß sind wie die für die Rotation um die Ar-CO-Bindung.<sup>[15]</sup>



Schema 1. Langsame Bindungsrotationen in den tertiären aromatischen Amiden **1** und **2**.

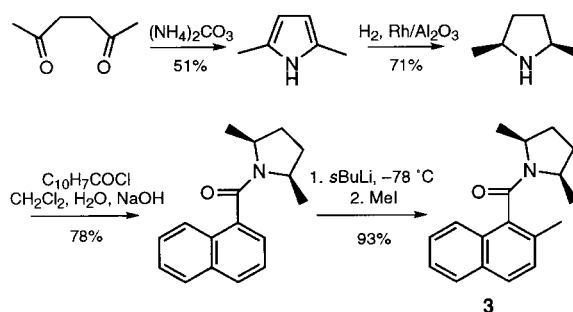
Durch NMR-Untersuchungen<sup>[16]</sup> bei unterschiedlichen Temperaturen stellten wir fest, daß die Barrieren für die Rotation um die Ar-CO- wie auch um die C-N-Bindung des *N,N*-Diisopropyl-naphthamids **2** ( $R = iPr$ ) bemerkenswert ähnlich waren ( $75 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),<sup>[17]</sup> und demnach die Möglichkeit besteht, daß die beiden Prozesse tatsächlich konzertiert ablaufen. Schema 2 zeigt einen Mechanismus für die konzertierte Ar-CO- und C-N-Rotation. Im Übergangszustand



Schema 2. Konzertierte Rotation in **2**.

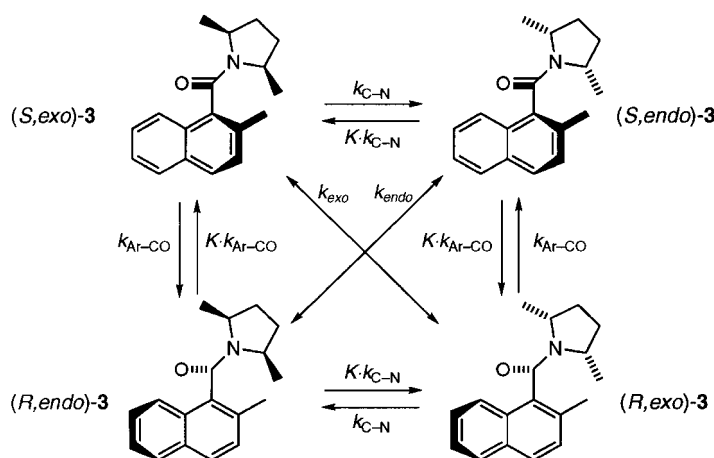
verliert die Carbonylgruppe die Konjugation mit dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoffatom; dies wird teilweise durch die zunehmende Konjugation mit dem aromatischen Ring kompensiert.<sup>[18]</sup> Die Amid-Konjugation wird sehr rasch durch die gleichzeitige Bewegung der Alkylsubstituenten  $R^a$  und  $R^b$  und der Rotation um die Ar-CO-Bindung wiedergewonnen. Eine solche konzertierte Rotation würde eine Korrelation zwischen Prozessen der Isomerisierung von **2** zum entsprechenden Enantiomer und dem Austausch der beiden Gruppen am Stickstoffatom bedeuten. Hinweise auf eine solche Korrelation ergaben sich bereits bei einer früheren Untersuchung.<sup>[19, 20]</sup>

Das Problem der Zuordnung der einzelnen Methylgruppen von **2** führte uns zu **3** als einem besseren Substrat für weitere Untersuchungen zur konzertierten Rotation; unsere Synthese von **3** ist in Schema 3 dargestellt. Das Amid **3** hat einige



Schema 3. Synthese von **3**.

wichtige Eigenschaften: Es kann in Form zweier Diastereomere, *endo*- und *exo*-**3**, auftreten, die sich durch Rotation um die C-N- oder um die Ar-CO-Bindung ineinander umwandeln können (Schema 4). Jedes Diastereomer ist chiral, aber die



Schema 4. Stereoisomere von **3** und ihre Umwandlung ineinander.

Isomerisierung zum jeweiligen Enantiomer erfordert eine Rotation um die Ar-CO- und eine um die C-N-Bindung, entweder konzertiert oder nacheinander. Die 2-Methylgruppe von **3** dient dazu, diese beiden Vorgänge so weit zu verlangsamen, daß diese vier Konformere zu Atropisomeren werden. Und tatsächlich können sie bei Raumtemperatur durch HPLC auf einer chiralen stationären Phase getrennt werden. Die Trennung einer Mischung aus  $(\pm, \text{exo})$ -**3** und  $(\pm, \text{endo})$ -**3** an einer Chiralpak-AD-Säule lieferte drei Fraktionen, von denen eine sowohl  $(R, \text{exo})$ -**3** als auch  $(R, \text{endo})$ -**3** enthielt; diese konnten dann durch HPLC an achiralem Kieselgel ohne weiteres getrennt werden.  $(S, \text{exo})$ -**3** und  $(S, \text{endo})$ -**3** wurden von der Chiralpak-AD-Säule jeweils mit einer Reinheit von  $>96\%$  erhalten. Die relativen Konfigurationen wurden durch NOE-NMR-Experimente bestimmt und die absoluten Konfigurationen durch Vergleich der Retentionszeiten der beiden Enantiomere an einer chiralen Whelk-O1-Säule sowie durch Anwendung des Pirkle-Modells<sup>[19]</sup> auf die Bindung an diese chirale stationäre Phase.

Zur Gleichgewichtseinstellung zwischen den Stereoisomeren hielten wir jeweils eine Probe von  $(S, \text{exo})$ -**3** und  $(S, \text{endo})$ -**3** in Hexan bei  $33^\circ\text{C}$  und analysierten die jeweils resultierende Produktmischung in regelmäßigen Zeitabständen (Abb. 1 und 2). Die kinetische Analyse wurde dadurch erleichtert,

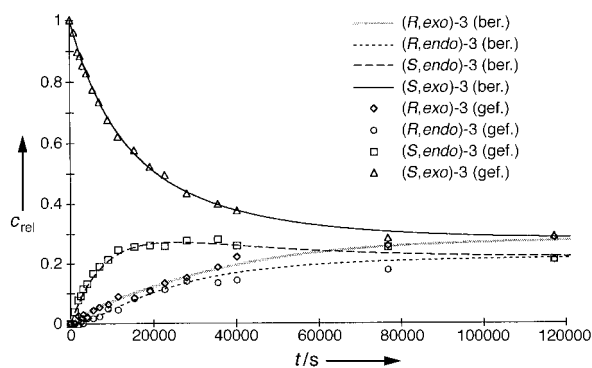


Abb. 1. Gleichgewichtseinstellung bei (S,exo)-3.

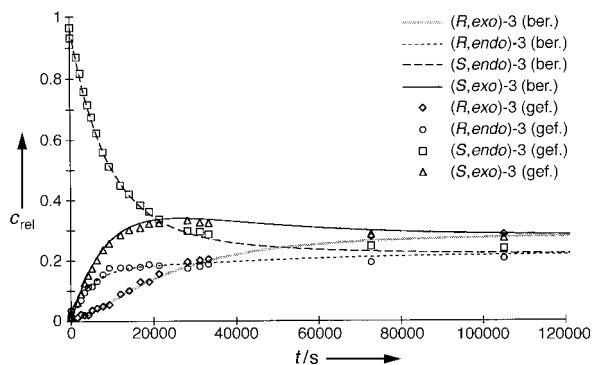


Abb. 2. Gleichgewichtseinstellung bei (S,endo)-3.

daß enantiomere Vorgänge dieselbe Aktivierungsenergie haben und daß  $K$ , das Mengenverhältnis von  $(\pm,exo)$ -3 zu  $(\pm,endo)$ -3 im Gleichgewicht, durch HPLC exakt zu  $1.28 \pm 0.02$  bestimmt werden konnte, was durch NMR-Messungen bestätigt wurde. Der Gesamtvorgang läßt sich mit vier Geschwindigkeitskonstanten für die Teilmechanismen beschreiben:  $k_{Ar-CO}$  für die Rotation um die Aryl-CO-Bindung (*exo* zu *endo*),  $k_{C-N}$  für die Rotation des *exo*-Isomers um die C-N-Bindung (*exo* zu *endo*) sowie  $k_{exo}$  und  $k_{endo}$  für die angenommenen konzertierten Isomerisierungen der beiden Diastereomere zum jeweiligen Enantiomer. Die Geschwindigkeiten für die umgekehrten Ar-CO- und C-N-Rotationen (*endo* zu *exo*) stehen mit  $k_{Ar-CO}$  und  $k_{C-N}$  über die Gleichgewichtskonstante  $K$  in Beziehung. Sämtliche Geschwindigkeitskonstanten konnten bestimmt werden, indem man Polynome vierten Grades an die Punkte in Abbildung 1 und 2 anpaßte und die Steigung bei  $t=0$  ermittelte. Aus diesen Auftragsungen geht unmittelbar hervor, daß die Geschwindigkeit, mit der sowohl (S,exo)-3 als auch (S,endo)-3 zum jeweiligen Enantiomer isomerisieren, größer ist als die Geschwindigkeit, mit der die Rotation um die Ar-CO-Bindung stattfindet; daher muß die Rotation um die Ar-CO-Bindung in einem gewissen Ausmaß mit der Rotation um die C-N-Bindung konzertiert ablaufen.

Es wurde ein rechnerisches Modell für das System aufgestellt, indem dessen Entwicklung in Zeitintervallen von 250 s berechnet wurde;<sup>[21]</sup> ferner wurden durch geringfügige Anpassungen an die abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{Ar-CO}$ ,  $k_{C-N}$ ,  $k_{exo}$  und  $k_{endo}$  die berechneten Kurven an die experimentellen Daten angepaßt. Die Übereinstimmung

zwischen Modell und beobachteter Entwicklung des Systems ist in Abbildung 1 und 2 gezeigt. Daraus ergeben sich stichhaltige Beweise dafür, daß unsere kinetische Analyse zutrifft. Tabelle 1 enthält die Geschwindigkeitskonstanten für

Tabelle 1. Kinetische Parameter für die Gleichgewichtseinstellungen bei (S,exo)-3 und (S,endo)-3.

	$k$ (33 °C) [10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [a] [kJ mol <sup>-1</sup> ]
$k_{C-N}$	$3.9 \pm 0.8$	$100.8 \pm 0.5$
$k_{Ar-CO}$	$0.1 \pm 0.05$	$110 \pm 1.5$
$k_{exo}$	$1.0 \pm 0.1$	$104.3 \pm 0.3$
$k_{endo}$	$2.9 \pm 0.6$	$101.6 \pm 0.5$

[a] Bestimmt bei 33 °C nach der Eyring-Gleichung..

die vier Prozesse, außerdem die jeweils für eine Temperatur von 33 °C berechneten freien Aktivierungsenergien  $\Delta G^\ddagger$ . Die Konstanten  $k_{exo}$  und  $k_{endo}$  sind von null verschieden, was bestätigt, daß eine konzertierte Rotation stattfindet. Da  $k_{exo}$  und  $k_{endo}$  um eine Größenordnung größer als  $k_{Ar-CO}$  sind, verlaufen zumindest 90% der Rotationen um die Ar-CO-Bindung konzertiert mit einer Rotation um die C-N-Bindung. Zudem ist  $k_{C-N}$  so groß wie die Summe  $k_{exo} + k_{endo}$ ; dem gemäß müssen die C-N-Rotationen auch frei auftreten, d.h. ohne Kopplung an andere Rotationen, und etwa ebenso häufig sein wie die konzertierten C-N- und Ar-CO-Rotationen. Nichtkonzertierte Ar-CO-Rotationen sind aus sterischen Gründen vermutlich selten. Dagegen sind nichtkonzertierte C-N-Rotationen sterisch nicht gehindert, aber durch die konzertierte Rotation beider Bindungen kann die N=C=O-Konjugation, die im Übergangszustand verlorengehen muß, gegen die Ar-C=O-Konjugation ausgetauscht werden.

Die niedrigere Energiebarriere für die konzertierte Isomerisierung des *endo*-Isomers zum entsprechenden Enantiomer ist nicht überraschend: Das Amidstickstoffatom kann über die 2-Stellung des Naphthylrings hinweggelangen, ohne daß sterische Hinderung zwischen den Pyrrolidin-Methylgruppen und der Naphthyl-2-Methylgruppe auftritt. Für eine konzertierte Isomerisierung des *exo*-Isomers zum entsprechenden Enantiomer muß eine der Pyrrolidin-Methylgruppen über die Naphthyl-2-Methylgruppe oder das Amidstickstoffatom über das starrer gebundene Wasserstoffatom in der 8-Stellung des Naphthylrings hinwegwandern.

Zwar tritt beim Amid 3 ein gewisses Ausmaß an Verzahnung bei der Rotation um die Ar-CO- und die C-N-Bindung auf, doch ist die Barriere für das Aneinandervorbeigleiten der „Zähne“ niedrig. Eine bessere Sichtweise der Dynamik von 3 ist möglicherweise die, daß die C-N-Rotation gegenüber der Ar-CO-Rotation als Sperre<sup>[22]</sup> fungiert. Einfache „zweizählige“ molekulare Zahnräder haben – verglichen mit drei-<sup>[8]</sup> und vierzähligen<sup>[9]</sup> – wenig Beachtung gefunden, scheinen aber für Vorrichtungen zum Speichern und Übertragen binärer Information besonders gut geeignet zu sein.

Eingegangen am 4. Februar 1998 [Z11434]

**Stichwörter:** Amide • Atropisomerie • Molekulare Maschinen • Moleküldynamik

- [1] K. E. Drexler, *Nanotechnology: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*, Wiley, New York, **1992**.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [3] T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657.
- [4] A. M. Schoevaars, W. Kruizinga, R. W. J. Zijlstra, N. Veldman, A. L. Spek, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4943.
- [5] M. Iwamoto, E. Alessio, L. Marzilli, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2384.
- [6] T. R. Kelly, I. Tellitu, J. P. Sestelo, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1866.
- [7] T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662.
- [8] H. Iwamura, K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 175.
- [9] A. M. Stevens, C. J. Richards, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7805.
- [10] J. Clayden, J. H. Pink, S. A. Yasin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 105.
- [11] M. Oki, *The Chemistry of Rotational Isomers*, Springer, Berlin **1993**.
- [12] P. Beak, S. T. Kerrick, D. J. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10628.
- [13] P. Bowles, J. Clayden, M. Helliwell, C. McCarthy, M. Tomkinson, N. Westlund, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2607.
- [14] M. A. Cuyegkeng, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 803.
- [15] W. H. Stewart, T. H. Siddall, *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 517.
- [16] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**.
- [17] P. Bowles, J. Clayden, M. Tomkinson, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9219.
- [18] V. Ferretti, V. Bertolasi, P. Gilli, G. Gilli, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13568.
- [19] W. H. Pirkle, C. J. Welch, A. J. Zych, *J. Chromatography* **1993**, *648*, 101. Siehe auch: T. H. Siddall, R. H. Garner, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 2387.
- [20] Zu einer Untersuchung der eingeschränkten Rotation in einem Aminophosphonat siehe: R. Boetzel, S. Failla, P. Finocchiaro, G. Hagele, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 244.
- [21] B. K. Carpenter, *Determination of Organic Reaction Mechanisms*, Wiley, New York **1984**.
- [22] K. V. Kilway, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2332.

## Neuartiger Gerüsttyp bei anorganischen Clustern mit Cyanidliganden: die Strukturen von $\text{Cs}_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}^{**}$

Nikolaj G. Naumov, Alexander V. Virovets, Maxim N. Sokolov, Sofia B. Artemkina und Vladimir E. Fedorov\*

Übergangsmetallcyanide sind seit nahezu drei Jahrhunderten bekannt. Diese Verbindungen weisen einzigartige Eigenschaften, Strukturen und chemische Reaktivitäten auf.<sup>[1, 2]</sup> Die

ambidente Natur der  $\text{CN}^-$ -Liganden, endständige und verbrückende Bindungsmöglichkeiten und die große Vielfalt an Koordinationszahlen und Anordnungen um Metallzentren ermöglichen die Bildung ungewöhnlicher Strukturen für sowohl binäre als auch Übergangsmetallkomplexe mit Cyanidliganden. Die bekanntesten Beispiele dieser Verbindungen sind Preußisch-Blau und dessen Analoga<sup>[3–5]</sup> und Hofmann-Clathrate.<sup>[6–9]</sup>

Kürzlich wurden einige komplexe Cluster mit Cyanidliganden und Alkalimetallen oder organischen Kationen beschrieben.<sup>[10–15]</sup> Diese enthalten isolierte Clusteranionen:  $[\text{Re}_6\text{X}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ , ( $\text{X} = \text{S}$ ,<sup>[10]</sup>  $\text{Se}$ ,<sup>[11]</sup>  $\text{Te}$ <sup>[12]</sup>),  $[\text{Re}_4\text{X}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{X} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,<sup>[13]</sup>  $\text{Te}$ <sup>[14]</sup>),  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$ .<sup>[15]</sup> Ohne jeden Zweifel ist die systematische Untersuchung der Wechselwirkung zwischen komplexen Cyanidanionen verschiedener Kerne und Ladungen ( $[\text{Re}_6\text{X}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Re}_4\text{X}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ,  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{8-}$ ) mit Übergangsmetallen von großer Bedeutung. Hier berichten wir über die ersten polymeren anorganischen Cluster mit Cyanidliganden,  $\text{Cs}_2\text{Mn}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  **1** und  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Co}_3[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]_2 \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$  **2**, die den anionischen Cluster  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  (Abb. 1) und Übergangsmetallkationen ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) enthalten. Die Verbindungen wurden durch Reaktion von  $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  und  $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$  mit  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{CoCl}_2$  in wäßrigem Medium hergestellt.

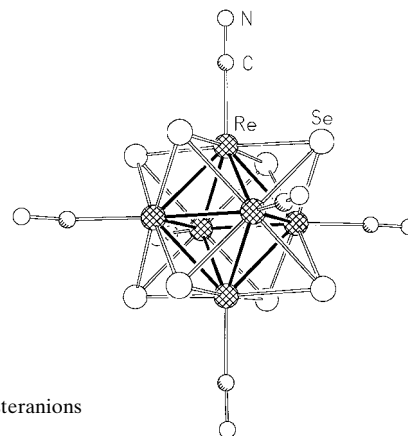


Abb. 1. Struktur des Clusteranions  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ .

Im Kristall ist **1** aus  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ -Einheiten aufgebaut, die durch  $\text{Re}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}$ -Brücken zu einer unbegrenzten Gitterstruktur verbunden sind. Die Struktur resultiert aus dem Verbrückungsverhalten der an Mn-Atome koordinierten CN-Liganden und zusätzlichen ähnlichen  $\text{Re}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}$ -Wechselwirkungen, an denen andere CN-Gruppen des Anions beteiligt sind und die so die Struktur zu einem polymeren Gerüst erweitern. Es liegt keine  $\text{Re}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}/\text{Re}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Mn}$ -Bindungsisomerie vor.<sup>[16]</sup> Zwei Sauerstoffatome, O1 und O2, aus Wassermolekülen vervollständigen die Koordinationshülle des Mn-Atoms. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1** ist in Abbildung 2 dargestellt, die die Übergangsmetallkation-Anion-Bindung zeigt. Anhand eines größeren Ausschnitts (Abb. 3) wird deutlich, daß die Kristallstruktur insgesamt recht kompliziert ist. Verbindung **2** kristallisiert in einem ähnlichen Strukturtyp. Die Mn-N- und Co-N-Abstände in **1** und **2** ähneln denen in polymeren Cyanidkomplexen.<sup>[17–19]</sup>

[\*] Prof. V. E. Fedorov, N. G. Naumov, A. V. Virovets, M. N. Sokolov  
Institute of Inorganic Chemistry SB RAS  
Ak. Lavrentiev prosp. 3, Novosibirsk 630090 (Rußland)  
Fax: (+7) 3832-344-489  
E-mail: naumov@che.nsk.su  
S. B. Artemkina  
Novosibirsk State University  
Pirogova str. 2, Novosibirsk 630090 (Rußland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der russischen Stiftung für Grundlagenforschung (Grant N 96-03-32955) und von INTAS (Grant N93-2705ext) sowie durch das Programm zur Förderung junger Wissenschaftler des sibirischen Zweigs der russischen Akademie der Wissenschaften unterstützt.