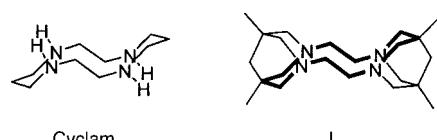


Ein stark präorganisierter Tetraazamakrocyclus mit zwei Bispidineinheiten und sein ungewöhnlicher Kupfer(II)-Komplex**

Peter Comba,* Hans Pritzkow und Wolfgang Schiek

Professor Dieter Sellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Makrocyclische Liganden werden oft verwendet, um Metallionen in bestimmten Oxidationsstufen oder elektronischen Zuständen zu stabilisieren und um sie selektiv zu komplexieren.^[1–5] So bietet der 14-gliedrige Tetraazamakrocyclus Cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan; Schema 1)



Schema 1. Die Liganden Cyclam und L (=3).

bezüglich des Donorsets und der Geometrie ideale Voraussetzungen für die tetragonale Koordination von Kupfer(II)-Zentren. Die konformative Flexibilität der fünf- und sechsgliedrigen Chelatringe und die konfigurative Flexibilität der koordinierenden sekundären Aminogruppen von Cyclam und anderen Tetraazamakrocyclen können allerdings eingeschränkt werden, wodurch die Selektivität erhöht würde. Zu erreichen wäre dies z. B. durch die Einführung entsprechender Substituenten an den Aminogruppen sowie am Kohlenstoffgerüst oder durch eine Versteifung einzelner Fragmente des Gesamtsystems durch die Einführung von Ringen und Mehrfachbindungen.^[6–8] Einige Anstrengungen, die Flexibilität des Cyclam-Grundkörpers in diese Richtung zu verringern, wurden bereits unternommen, z. B. durch Derivate, die ein oder zwei Piperazinringe enthalten.^[9, 10] Das Bispidingerüst (Bispidin = 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan) ist ein extrem starrer Fragment, das als Grundgerüst für eine Reihe N,N'-substituierter vierzähliger^[11, 12] sowie C^a,C^a-substituierter vier-,^[13–18] fünf- und sechszähniger Liganden^[18] Verwendung fand, deren Koordinationschemie eingehend studiert wurde. Man kann daher annehmen, dass vom Cyclamsystem abgeleitete Makrocyclen, in die zwei solcher Bispidinkappen eingebunden sind, hochgradig präorganisiert und extrem starr sind. Diese Liganden haben bezüglich der Konfiguration keinerlei Freiheiten mehr; bezüglich der Konformation bleiben nur zwei mögliche Anordnungen der Chelatfünfringe: λ,λ und λ,δ .

Zwar wurde über ein ähnliches System bereits berichtet, und an anderer Stelle wurde ein entsprechendes Analogon postuliert, bisher liegt aber weder eine eindeutige Charakterisierung, eine Struktur eingeschlossen, von Derivaten von L

vor, noch ein spektroskopisch oder strukturell charakterisierter Metallkomplex.^[19, 20]

Moleküldarstellungen des freien Liganden L und der zugehörigen Kupfer(II)-Verbindung in den jeweils zwei Konformationen sind in Abbildung 1 zu sehen.^[21–25] Diese zeigen,

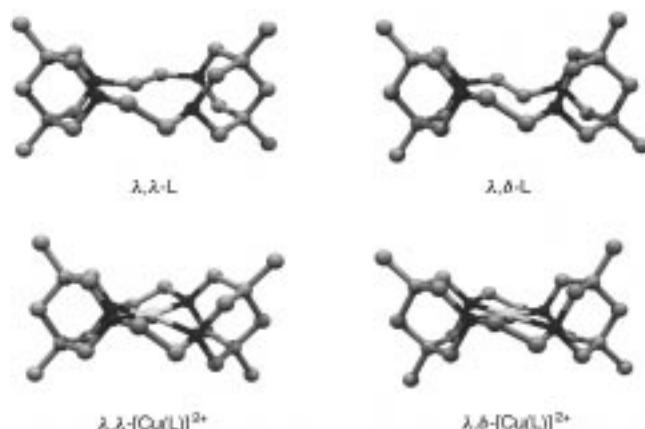


Abbildung 1. Berechnete Strukturen von L und [Cu(L)]²⁺.^[21–23]

dass L für die Koordination von Kupfer(II) in der Tat in hohem Maße präorganisiert ist. Die einzigen Verzerrungen sind eine Zickzack-Anordnung beim λ,δ -Konformer und eine Verdrehung der beiden Ebenen, die durch je zwei N-Donoren und das zentrale Kohlenstoffatom der in jeder Bispidinkappe gelegenen Methylenbrücke definiert sind, beim λ,λ -Konformer. Sie röhren von der Geometrie der Ethylenbrücken zwischen den beiden Kappen (Chelatringe vom en-Typ) und der gegenseitigen Abstoßung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen her. Eine ähnliche, aber weniger ausgeprägte Verzerrung findet sich in den berechneten Strukturen der Kupfer(II)-Komplexe. Die Rechnungen ergeben darüber hinaus, dass die Bindungen zu den axialen Donoren, Cu–OH₂, infolge der Abstoßung zwischen den Methyengruppen der Bispidineinheiten stark verlängert sind (Cu sechsfach koordiniert: ca. 2.97 Å gegenüber ca. 2.48 Å in [Cu(cyclam)(OH₂)₂]²⁺;^[26] Cu fünffach koordiniert: ca. 2.66 Å gegenüber ca. 2.3 Å^[27]). Der Cu-N-Abstand ist mit ca. 1.98 Å^[23, 28] signifikant kürzer als der in [Cu(cyclam)(OH₂)₂]²⁺ (ca. 2.1 Å^[26]). Dies und die Tatsache, dass tertiäre Amine stärkere σ-Donoren sind als sekundäre,^[27, 29] führen zu der Annahme, dass L Kupfer(II)-Komplexe mit einem stark ausgeprägten Ligandenfeld bildet. Wegen der energetischen Anhebung des d_{x²-y²}-Orbitals infolge der Stärkung der Cu-N-Bindung sowie der energetischen Absenkung des d_{z²}-Orbitals infolge der Aufhebung der Wechselwirkung mit axialen Donoren sollte dies speziell für die Verbindungen vierfach koordiniertem Cu^{II} der Fall sein. Aus molekulärmechanischen (MM-) Rechnungen kann weiterhin geschlossen werden, dass die reduzierte Verbindung mit vierfach koordiniertem Cu^I der in Abbildung 1 gezeigten Kupfer(II)-Verbindung in struktureller Hinsicht ähnelt, aber weniger stabil ist (ca. 6 kJ mol⁻¹, Cu^I-N 2.00 Å (Mittelwert)).

Die d-d-Übergänge können ausgehend von berechneten Strukturen durch MM-AOM-Rechnungen (AOM = angular overlap model) erhalten werden.^[27, 29–34] In Tabelle 1 sind die

[*] Prof. Dr. P. Comba, Dr. H. Pritzkow, W. Schiek

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-546617
E-mail: comba@akcomba.oci.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert. Bispidin = 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan.

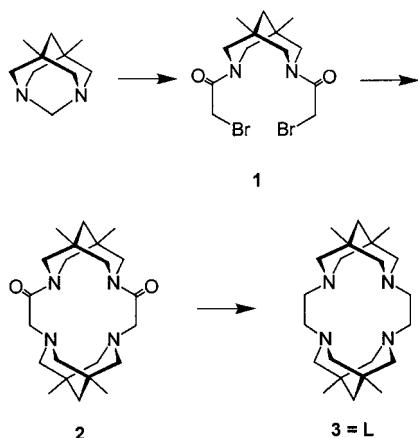
Tabelle 1. Berechnete (MM-AOM) und experimentell bestimmte elektronische Übergänge für $[\text{Cu}(\text{L})]^{2+}$ und $[\text{Cu}(\text{L})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ sowie $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$.^[a]

| Verbindung | $E_1(xz)^{[b,c]}$ | $E_2(yz)^{[b,c]}$ | $E_3(xy)^{[b,c]}$ | $E_4(z^2)^{[b,c]}$ |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| $[\text{Cu}(\text{L})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ in H_2O (exp.) | 23250 (430) | — ^[d] | — ^[d] | ca. 19200 (520) |
| $\lambda,\lambda\text{-}[\text{Cu}(\text{L})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ (ber.) | 23000 | 23380 | 22120 | 19530 |
| $\lambda,\delta\text{-}[\text{Cu}(\text{L})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ (ber.) | 23560 | 23640 | 22650 | 19640 |
| $[\text{Cu}(\text{L})]^{2+}$ in MeNO_2 (exp.) | 25640 (390) | — ^[d] | — ^[d] | — ^[d] |
| $\lambda,\lambda\text{-}[\text{Cu}(\text{L})]^{2+}$ (ber.) | 24660 | 25040 | 23400 | 23580 |
| $\lambda,\delta\text{-}[\text{Cu}(\text{L})]^{2+}$ (ber.) | 24660 | 25220 | 23770 | 23770 |
| $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ (exp.) ^[42] | 19900 (500) | — ^[d] | — ^[d] | — ^[e] |
| $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ (ber.) ^[42] | 19200 | 20020 | 20400 | 13600 |

[a] Ähnliche Resultate werden für $[\text{Cu}(\text{L})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ erhalten.^[25, 35] [b] Angaben in cm^{-1} (nm); willkürliche Zuordnung. [c] Bezuglich der AOM-Parameter siehe Lit. [27]. [d] Eine unaufgelöste Bande. [e] Nicht angegeben.

so bestimmten Energien der Übergänge für die Komplexe von L mit sechs- und vierfach koordiniertem Cu^{II} ^[35] den experimentellen Daten und den entsprechenden Werten für $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ gegenübergestellt. Diese Rechnungen stützen die Erwartung, dass L ein extrem starkes Ligandenfeld für das Kupfer(II)-Zentrum induziert, was allerdings nicht mit ersten Daten eines zu L analogen Liganden in Einklang ist.^[19]

Der Ligand L (=3) wurde durch die Reaktion des Bis(α -bromacetamids) **1** von 1,5-Dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan mit 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamantan in Anlehnung an eine bekannte Methode^[36] und anschließende Reduktion des resultierenden cyclischen Bisamids **2** mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) hergestellt (Schema 2). Analysen-



Schema 2. Synthese des Tetraazamacrocyclus **3**.

reine Substanz sowie Kristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung konnten durch Sublimation gewonnen werden (siehe *Experimentelles*).^[37] Abbildung 2 zeigt ORTEP-Darstellungen^[38] von L. Den Kraftfeldrechnungen zufolge ist der Ligand in hohem Maße präorganisiert, und das λ,δ -Konformer weist im Kristall die erwartete Zickzack-Geometrie auf. Das Ligandengerüst schirmt den inneren Hohlraum effektiv ab. Die Steifheit der Struktur lässt einen dynamischen Prozess, der die freien Elektronenpaare für die Komplexierung zugänglicher machen könnte, nicht zu, weshalb anzunehmen ist, dass die koordinative Bindung eines Metallions wie auch dessen Austausch Prozesse mit hohen Aktivierungsbarrieren

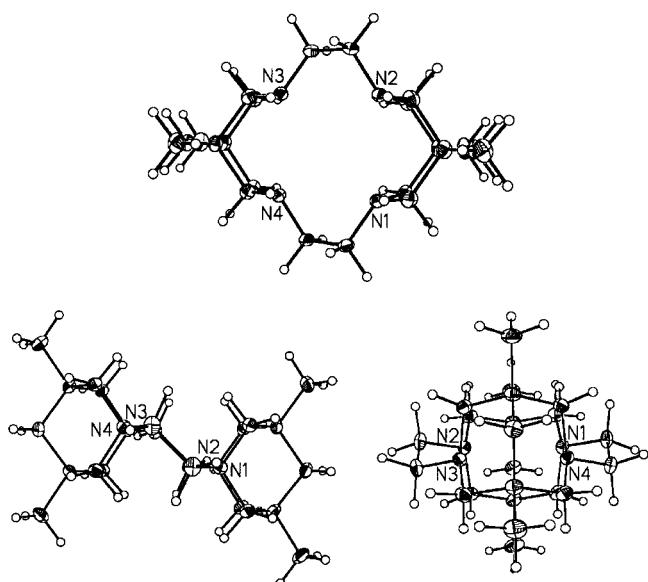


Abbildung 2. ORTEP-Darstellungen^[38] von L.

sind (bezüglich mechanistischer Studien zur Komplexbildung und zur Dissoziation von makrocyclischen Liganden sei auf Lit. [39, 40] verwiesen). Darüber hinaus sollte die Koordination von Donoren in den axialen Positionen sterisch behindert sein.

Kupfer(II)-Komplexe wurden durch Erhitzen äquimolarer Mischungen von L und $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ unter Rückfluss erhalten. Aus einer violetten Lösung, die nach ionenaustauschchromatographischer Aufarbeitung einer wässrigen Lösung des Rohprodukts erhalten wurde, kristallisierte das orangefarbene Perchloratsalz aus (siehe *Experimentelles*). Wegen der erwarteten hohen Basizität von L^[19] wurde Wasser während der Komplexierung strikt vermieden. Bei Komplexierungsversuchen bei Raumtemperatur in CH_3CN konnte nur ein unlösliches, grünliches Pulver der Stöchiometrie $\text{Cu}^{2+}\text{:L:CF}_3\text{SO}_3^- = 1:1:2$ (Elementaranalyse) erhalten werden. Dies unterstreicht die erwähnte Rolle der hohen Aktivierungsbarriere.

Die Elektronenspektren sind in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen (siehe Tabelle 1 und Abbildung 3). Die orangefarbene Verbindung mit vierfach koordiniertem Cu^{II} hat das stärkste Ligandenfeld, das für ein Cu^{II} -Tetraamin-Liganden-Set bisher beobachtet wurde.^[29] Im Vergleich zur Stammverbindung $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ ist das Maximum um 110 nm (5740 cm^{-1} , 68 kJ mol^{-1}) zu kleineren Wellenlängen

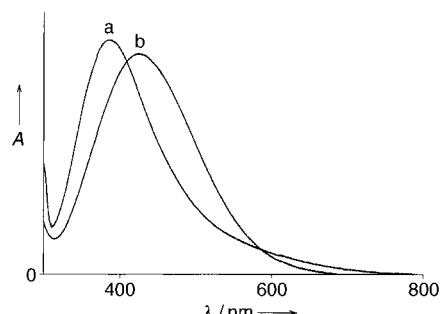


Abbildung 3. Elektronenspektren von $[\text{Cu}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ in CH_3NO_2 (a) und in H_2O (b).

verschoben. Dies ist das Resultat der erhöhten Nucleophilie der Amine, einer signifikanten Verkürzung der Cu-N-Bindungen und der Abschirmung der axialen Koordinationsstellen.^[27, 29, 41, 45]

Experimentelles

Zu einer Lösung von 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamantan (2.26 g, 14.8 mmol)^[43] und NaHCO₃ (4.2 g, 50 mmol) in 120 mL THF/H₂O (2/1) wurde unter Rühren tropfenweise eine Lösung von Bromacetylchlorid (7.1 g, 45.1 mmol) in THF (50 mL) gegeben. Die Mischung wurde bei 0 °C 2 h gerührt und anschließend das THF bei Raumtemperatur entfernt. Der dabei ausgefallene, weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit H₂O gewaschen. Umkristallisieren aus Ethylacetat lieferte 4.9 g (83%) 3,7-Bis(2-bromacetyl)-1,5-dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan **1** in Form weißer Nadeln. Elementaranalyse (%): ber. für C₁₃H₂₀Br₂N₂O₂ (396.12): C 39.42, H 5.09, Br 40.34, N 7.07, O 8.08; gef.: C 39.51, H 5.09, Br 40.38, N 7.07; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 0.98 (s, 6 H; CH₃), 1.48 (s, 2 H; H9), 2.45 (dd, J = 13.9, 2.5 Hz, 2H; H2a, H6a), 3.00 (dd, J = 13.7, 2.5 Hz, 2H; H4a, H8a), 3.66 (d, J = 13.9 Hz, 2H; H2e, H6e), 3.68 (d, J = 11.3 Hz, 2H; CH₂Br), 4.04 (d, J = 11.3 Hz, 2H; CH₂Br), 4.54 (d, J = 13.7 Hz, 2H; H4e, H8e); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 24.1 (CH₃), 26.4 (CH₂Br), 31.1 (C1, C5), 46.7 (C9), 51.1 (C2, C8), 56.3 (C4, C6), 165.8 (CO).

Eine Lösung von **1** (5.3 g, 13.4 mmol), 5,7-Dimethyl-1,3-diazaadamantan (2.2 g, 13.4 mmol) und Et₃N (5.5 mL, 40 mmol) in 650 mL EtOH wurde 2 d unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der weiße Niederschlag mit 20 mL eiskaltem Wasser gewaschen. Filtration und anschließende Trocknung gaben das makrocyclische Bisamid **2** als Rohprodukt in Form eines weißen Pulvers (2.8 g; 53%), das ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt wurde.

40 mL einer 1M Lösung von DIBAL-H in THF wurden bei –5 °C unter Argon langsam zu einer Lösung von **2** (2.8 g; 7.2 mmol) in THF getropft. Die Mischung wurde langsam auf 30 °C erwärmt und dann 36 h gerührt. Nach Zugabe von weiteren 20 mL der DIBAL-H-Lösung wurde die Mischung 2 h auf 50 °C erhitzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte einen gelben Rückstand, aus dem reines **3** (1.3 g; 50%) durch Sublimation bei 100 °C und 0.1 Torr erhalten wurde. Elementaranalyse (%): ber. für C₂₂H₄₀N₄ (360.58): C 73.28, H 11.18, N 15.54; gef.: C 73.18, H 11.13, N 15.21; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 0.80 (s, 12 H; CH₃), 1.24 (s, 4 H; H9, H9'), 2.19 (d, J = 10.3 Hz, 8 H; H2a, H4a, H6a, H8a, H2a', H4a', H6a', H8a'), 2.56 (s, 8 H; CH₂CH₂), 2.74 (d, J = 10.3 Hz, 8 H; H2e, H4e, H6e, H8e, H2e', H4e', H6e', H8e'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 24.8 (CH₃), 32.0 (C1, C5, C1', C5'), 45.7 (C9, C9'), 52.4 (CH₂CH₂), 62.9 (C2, C4, C6, C8, C2', C4', C6', C8').

Unter Argon wurde eine Lösung von Cu(CF₃SO₃)₂ (2 g; 5.5 mmol) in 50 mL THF/CH₃CN (4/1) langsam zu einer unter Rückfluss erhitzten Lösung von L (1.26 g; 3.5 mmol) in 100 mL THF/CH₃CN (4/1) gegeben. Die resultierende Lösung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 500 mL heißem H₂O aufgenommen, filtriert und nach dem Abkühlen auf eine Sephadex-SP-C-25-Kationentauschersäule (Na⁺-Form) gegeben. Der makrocyclische Komplex wurde mit 0.15 M NaClO₄-Lösung als erste Bande eluiert. Das orangefarbene Produkt (0.15 g; 0.25 mmol; 7%) fiel beim Einengen des violetten Eluats auf 20 mL aus. Elementaranalyse (%): ber. für C₂₂H₄₀N₄ · Cu(ClO₄)₂ (623.03): C 42.41, H 6.47, N 8.99; gef.: C 42.55, H 6.60, N 9.10.

Eingegangen am 1. Februar 2001 [Z16541]

- [1] G. A. E. Melson, *Coordination Chemistry of Macroyclic Complexes*, Plenum, New York, **1982**.
- [2] L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macroyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- [3] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry. Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [4] S. R. Cooper, *Crown Compounds: Toward Future Applications*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [5] N. V. Gerbeleu, V. B. Arion, J. Burgess, *Template Synthesis of Macroyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [6] R. D. Hancock, G. Patrck, P. W. Wade, G. D. Hosken, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 473.
- [7] P. Comba in *Chemistry at the Beginning of the Third Millennium* (Hrsg.: L. Fabbri, A. Poggi), Springer, Berlin, **2000**, S. 49.
- [8] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 217.
- [9] J. Chapman, G. Ferguson, J. F. Gallagher, M. C. Jennings, D. Parker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 345.
- [10] K. P. Wainwright, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1396.
- [11] G. D. Hosken, R. D. Hancock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1363.
- [12] G. D. Hosken, C. C. Allan, J. C. A. Boeyens, R. D. Hancock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3705.
- [13] P. Comba, B. Nuber, A. Ramlow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 347.
- [14] P. Comba, B. Kanellakopulos, C. Katsichtis, A. Lienke, H. Pritzkow, F. Rominger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3997.
- [15] H. Börzel, P. Comba, C. Katsichtis, W. Kiefer, A. Lienke, V. Nagel, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1716.
- [16] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, C. Katsichtis, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 914.
- [17] P. Comba, A. Lienke, *Inorg. Chem.* **2001**, eingereicht.
- [18] P. Comba, M. Merz, M. Kerscher, H. Börzel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] Y. Miyakawa, K. Goto, T. Inazu, *Chem. Lett.* **2000**, 620.
- [20] D. S. C. Black, G. B. Deacon, M. Rose, *Tetrahedron* **1995**, 51, 2055.
- [21] P. Comba, T. W. Hambley, N. Okon, G. Lauer, MOMECA97 – a molecular modeling package for inorganic compounds, CVS, Heidelberg, **1997** (E-mail: cvs@t-online.de).
- [22] J. E. Bol, C. Buning, P. Comba, J. Reedijk, M. Ströhle, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 512.
- [23] Die Genauigkeit der Kraftfeld-Strukturen beträgt etwa ± 0.01 Å bezüglich der Bindungslängen (da die axialen Bindungen bei Kupfer(II) sehr schwach sind, sind die hier vorausgesagten Bindungslängen unter Umständen etwas weniger genau), ± 2° bezüglich der Valenzwinkel und ± 5° bezüglich der Torsionswinkel; angegeben sind Durchschnittswerte der jeweils symmetrieverwandten Strukturparameter.^[24] Man beachte, dass die Validierung berechneter Strukturen durch die Berechnung von Moleküleigenschaften (z. B. nach der MM-AOM-Methode) im Allgemeinen für genaue Vorhersagen von größter Bedeutung ist.
- [24] P. Comba, T. W. Hambley, *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [25] Optimiert wurden jeweils die beiden möglichen Konformere der vier-, fünf- und sechsach koordinierten Cu^{II}-Spezies ($[\text{Cu}(\text{L})(\text{OH}_2)]^{2+}$, n = 0, 1, 2). In Abbildung 1 sind nur die beiden Konformere der Spezies mit vierfach koordiniertem Cu^{II} gezeigt. Die Kraftfeldrechnungen beruhen auf harmonischen Potentialen, d.h., die axialen Donoren können nicht dissoziieren, und es ist ferner nicht möglich, aus den Spannungsenergien der Spezies mit vier-, fünf- und sechsach koordiniertem Cu^{II} deren relative Stabilitäten abzuleiten. In allen drei Fällen war das λ,λ -Konformer stabiler als das λ,δ -Konformer (+14, +13 bzw. +8 kJ mol⁻¹).
- [26] J. Emsley, M. Arif, P. A. Bates, M. A. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1387.
- [27] P. Comba, T. W. Hambley, M. A. Hitchman, H. Stratemeier, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3903.
- [28] Cu-N (vierfach koordiniert): 1.97 (λ,λ), 1.98 Å (δ,λ); Cu-N (fünffach koordiniert): 1.98 (λ,λ), 1.99 Å (δ,λ); Cu-N (sechsach koordiniert): 1.97 (λ,λ), 2.00 Å (δ,λ).
- [29] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 343.
- [30] P. V. Bernhardt, P. Comba, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2798.
- [31] P. Comba in *Implications of Molecular and Materials Structure for New Technologies* (Hrsg.: J. K. A. Howard, F. H. Allen, G. P. Shields), Kluwer, Dordrecht, **1999**, S. 87.
- [32] Für die AOM-Rechnungen wurde das Programm CAMMAG^[33, 34] mit dem in Lit. [27, 31] publizierten Parametersatz verwendet.
- [33] M. Gerloch, *CAMMAG, a Fortran program for AOM calculations*, University of Cambridge, Cambridge, **1991**.
- [34] H. Stratemeier, M. A. Hitchman, P. Comba, P. V. Bernhardt, M. J. Riley, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4088.
- [35] Die Verbindungen mit fünffach koordiniertem Cu^{II} ähneln unter spektroskopischen Gesichtspunkten denen mit sechsach koordiniertem Cu^{II} und werden hier nicht explizit diskutiert.

- [36] J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, R. M. Izatt, *Aza-Crown Macrocycles*, Vol. 51, Wiley, New York, **1993**.
- [37] Kristallstrukturdaten von L ($C_{22}H_{40}N_4$): $M_r = 360.58$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.3548(3)$, $b = 13.5490(4)$, $c = 15.6230(4)$ Å, $\beta = 97.351(2)^\circ$, $V = 2173.8(10)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.102$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 800$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.07$ mm $^{-1}$, $\theta_{\text{max}} = 32^\circ$. $R_1 = 0.045$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.141$ (alle Reflexe). Intensitätsmessung: Bruker-AXS-SMART-1000-Flächenzähler, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 190$ K; 7243 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit allen gemessenen Reflexen gegen F^2 verfeinert (SHELXTL5.10^[44]). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-155971“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [38] C. K. Johnson, *ORTEP: A Thermal Ellipsoid Plotting Program*, Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, TN, **1965**.
- [39] D. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2152.
- [40] L. Hertli, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 57, 1328.
- [41] P. Comba in *Intermolecular Interactions* (Hrsg.: W. Gans, J. C. A. Boeyens), Plenum, New York, **1998**, S. 97.
- [42] L. Fabbri, M. Micheloni, P. Paoletti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1581.
- [43] A. I. Kuznetsov, E. B. Basargin, M. Kh. Ba, A. S. Moskovin, I. V. Miroshnichenko, M. Ya. Bosnikov, *Khim. Geterotsikl. Soedin. Sb.* **1989**, 647.
- [44] G. M. Sheldrick, SHELXTLV5.10, Bruker AXS, Madison, WI, **1999**.
- [45] Anmerkung bei der Korrektur (30. Mai 2001): Während der Drucklegung dieses Manuskriptes erschien eine Publikation, in der über die Synthese und die Struktur eines zu L ähnlichen Liganden berichtet wird: Y. Miyahara, K. Goto, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3097.

Eine neue Strategie zur Synthese endohedralem Metallocenophane**

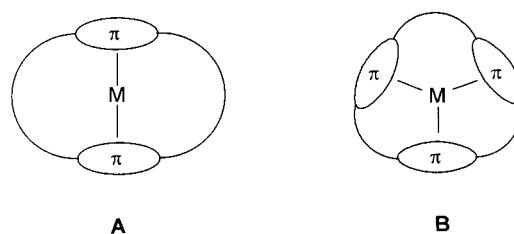
Gerald Scholz, Rolf Gleiter* und Frank Rominger

Professor Edgar Heilbronner zum 80. Geburtstag gewidmet

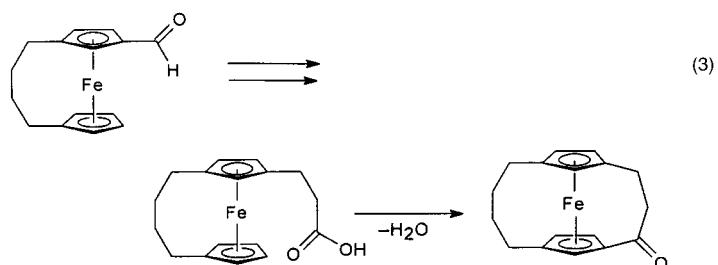
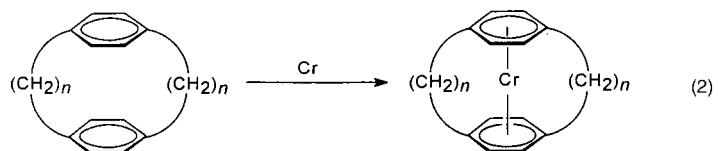
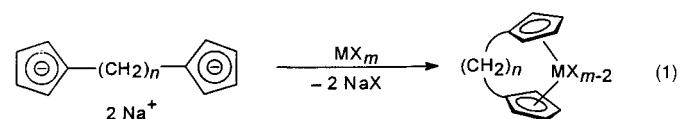
Cyclophane sind in der Lage, in vielfältiger Weise als Komplexliganden zu dienen. Dabei können sie Metalle wie in **A** und **B** gezeigt einschließen. Solche endohedralem Metallocenophane sind für cyclische 6π-Systeme mit Übergangsmetallen oder Hauptgruppenelementen bekannt. Für den Aufbau endohedralem Metallocenophane^[1] wurden bislang zwei Synthesewege beschrieben: einerseits die Reaktion eines Cyclophans mit Metallen oder Metallsalzen, andererseits der stufenweise Aufbau der Brücken an einem Metallocen. So

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. G. Scholz, Dr. F. Rominger
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-544205
E-mail: rolf.gleiter@urz.uni-heidelberg.de

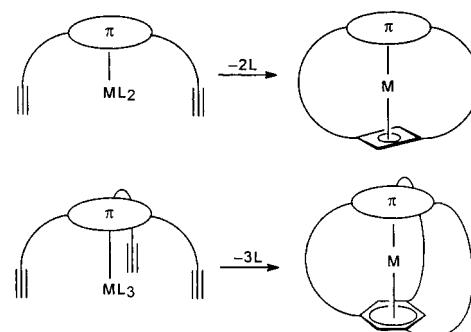
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.



gelang die Synthese verbrückter Titanocene, Zirconocene ($m = 4$) und Ferrocene ($m = 2$) [Gl. (1)]^[2, 3] sowie die Herstellung von Chromocenderivaten ($n = 2, 3$) [Gl. (2)]^[4] und Komplexen zwischen Metallen der Gruppen III und IV und Cyclophanen^[1, 5] auf erstgenanntem Wege. Die zweite Synthesemöglichkeit ist in Gleichung (3) gezeigt. Hier werden die Henkel am Metallocen stufenweise aufgebaut.^[1, 6]



Unser neuer Zugang zu endohedralem Metallocenophanen macht sich die intramolekulare metallkatalysierte Oligomerisierung von Alkinen, die an einen π-Liganden geknüpft sind, zunutze (Schema 1). Dieses Konzept sollte sich zur Bildung



Schema 1. Allgemeine Synthesemethode für endohedrale Metallocenophane durch Templatreaktion.