

Experimentelles

Sämtliche NMR-Experimente wurden bei 400 MHz mit einem Bruker-ARX-400-Spektrometer ausgeführt. Das Gerät war mit einer HR-MAS-Einheit ausgerüstet. HR-MAS-¹H-NMR-Spektren wurden mit 4 mm ZrO₂-Rotoren (Detektionsvolumen 60 µL) bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 4500 Hz bei 300 K aufgenommen. Die Ligandkonzentration in Vorratslösungen war 0.1 mol L⁻¹ (die Konzentration von **3** war wegen der schlechteren Löslichkeit geringer). Suspensionen wurden hergestellt durch die Zugabe von 3.5 mg der stationären Phase zu 60 µL Vorratslösung. Entsprechend der Gesamtzahl an Monomereinheiten im Polymer ist die Rezeptor-Konzentration ungefähr 145 mM, die Zahl starker Bindungsstellen beträgt 1–3 %.

Die phasensensitive 2D-NOESY-Standard-Pulsfolge wurde um eine Lösungsmittelunterdrückungssequenz erweitert. Hierbei konnte entweder ein einzelner Lösungsmittelpeak (D₂O) vorgeschaltet oder mehrere Lösungsmittelsignale über frequenzselektive 90°-Pulse (Gauß-Pulse) unterdrückt werden. 2D-NOESY-Spektren von einzelnen Liganden wurden mit einer Mischzeit von 900 ms aufgenommen; für Ligand-Polymer-Mischungen wurde eine Mischzeit von 100 ms gewählt. 512 Inkremente mit 128 Transienten und 1 K Datenpunkten mit einer Spektralbreite (SW) von 8 kHz wurden in beiden Dimensionen für die 2D-NOESY-Spektren aufgenommen. Danach Nulladdition (Zero-Filling) auf 1 K Datenpunkte in der F₁-Dimension und Multiplikation mit einer Shifted-Sine-Bell-Funktion (Faktor 2) in beiden Dimensionen. Die Phasenkorrektur wurde so durchgeführt, dass negative Absorptions-Linienformen für Diagonalpeaks in beiden Dimensionen erhalten wurden. Positive und negative NOEs resultieren dann in positiven und negativen Kreuzpeaks.

Eingegangen am 5. August 2002 [Z19893]

- [1] D. Neuhaus, M. P. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [2] W. Jahnke, H. C. Kolb, M. J. J. Blommers, J. L. Magnani, B. Ernst, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2715–2719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2603–2607.
- [3] N. M. Maier, S. Scheffzick, G. M. Lombardo, M. Feliz, K. Rissanen, W. Lindner, K. B. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8611–8629.
- [4] a) B. Meyer, T. Weimar, T. Peters, *Eur. J. Biochem.* **1997**, *246*, 705–709; b) T. Peters, B. Meyer, DE-B 19649359 **1996**; [*Chem. Abs.* **1998**, *128*, 177880z].
- [5] D. Henrichson, B. Ernst, J. L. Magnani, W.-T. Wang, B. Meyer, T. Peters, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 106–110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 98–102.
- [6] H. Maaheimo, P. Kosma, L. Brade, H. Brade, T. Peters, *Biochemistry* **2000**, *39*, 12778–12788.
- [7] F. Casset, T. Peters, M. Etzler, E. Korchagina, N. Nifant'ev, S. Pérez, A. Imberty, *Eur. J. Biochem.* **1996**, *239*, 710–719.
- [8] H. O. Fatunmbi, M. D. Bruch, M. J. Wirth, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2048–2054.
- [9] A. B. Scholten, J. W. de Haan, H. A. Claessens, L. J. van de Ven, C. A. Cramers, *Langmuir* **1996**, *12*, 4741–4757.
- [10] K. Albert, T. Lacker, M. Raitza, M. Pursch, H.-J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 809–812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 777–780.
- [11] K. Albert, *TrAC Trends Anal. Chem.* **1998**, *17*, 648–658.
- [12] M. Pursch, L. C. Sander, K. Albert, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 733A–741A.
- [13] M. Raitza, J. Wegmann, S. Bachmann, K. Albert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3629–3632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3486–3489.
- [14] S. Bachmann, C. Hellriegel, J. Wegmann, H. Händel, K. Albert, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2000**, *17*, 39–51.

- [15] P. C. Anderson, M. A. Jarema, M. J. Shapiro, J. P. Stokes, M. Ziliox, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2650–2651.
- [16] P. A. Keifer, L. Baltusis, D. M. Rice, A. A. Tymiak, J. N. Shoolery, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1996**, *119*, 65–75.
- [17] P. A. Keifer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1558–1559.
- [18] M. Pursch, G. Schlotterbeck, L.-H. Tseng, K. Albert, W. Rapp, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3034–3036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2867–2869.
- [19] L.-H. Tseng, D. Emeis, M. Raitza, H. Händel, K. Albert, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 651–656.
- [20] J. Klein, R. Meinecke, M. Mayer, B. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5336–5337.
- [21] Dr. Gottschall Instruction, DE-19855173 **2000**, PCT/EP99/09200 (WO 0032649), **2000**, PCT/EP/09199 (WO 0032648), **2000**; [*Chem. Abs.* **2000**, *133*, 18027p und 31037m].
- [22] G. Gottschall, unveröffentlichte Ergebnisse.

Molekulare Knoten



Eine topologisch chirale molekulare Hantel**

Oleg Lukin, Janosch Recker, Athanasia Böhmer, Walter M. Müller, Takateru Kubota, Yoshio Okamoto, Martin Nieger, Roland Fröhlich und Fritz Vögtle*

Knotaxane^[1] – so nennen wir die bisher unbekannten Rotaxane mit Knoten als Stopper an den beiden Achsenenden – sind ein noch unerfüllter Wunschtraum in der topologischen Chemie.^[2] Die Voraussetzung für ihre Synthese wäre

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. O. Lukin, Dr. J. Recker, Dipl.-Chem. A. Böhmer, W. M. Müller
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-73-5662
E-mail: voegt@uni-bonn.de

Dr. T. Kubota, Prof. Dr. Y. Okamoto
Department of Applied Chemistry
Graduate School of Engineering
Nagoya University
Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603 (Japan)

Dr. M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

Dr. R. Fröhlich
Organisch-chemisches Institut
Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Teilweise vorgetragen am 9. September 2002 beim „14th International Symposium on Chirality“ in Hamburg. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die gewährte Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 624. O.L. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoc-Stipendium. Dipl.-Chem. S. Bitter und Dipl.-Chem. S. Buschbeck sind wir für die MALDI-TOF-Massenspektren, Dr. C. A. Schalley für zahlreiche Diskussionen dankbar.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

eine hantelförmige Rotaxan-Achse^[3] mit wenigstens einem topologisch chiralen Knoten an den Achsenenden. Um molekulare Knoten in diesem Sinne verknüpfen zu können, müssen sie in monofunktionalisierter Form zur Verfügung stehen. Während unsere bisherigen Untersuchungen in der Abspaltung von einer bis drei Benzylgruppen an der Peripherie eines Tris(benzyloxy)knotans unter Bildung eines bisher nicht trennbaren Gemischs von Hydroxyknotanen resultierten,^[4] konnten wir nun durch Einsatz von Schutzgruppen zur Synthese des Tris(allyloxy)knotans **1** (5% Ausbeute) einen Durchbruch in der Knotanchemie erzielen, wobei sich unser bereits beschriebenes Eintopfverfahren erneut als zuverlässig erwies.^[5,6]

Aus insgesamt zwölf Ansätzen erhielten wir nach säulenchromatographischer Reinigung 1 g des Tris(allyloxy)knotans **1**. Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ lieferte zur Röntgen-Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle. Diese ergab, wie Abbildung 1 zeigt,^[7] dass **1** tatsächlich verknotet ist und

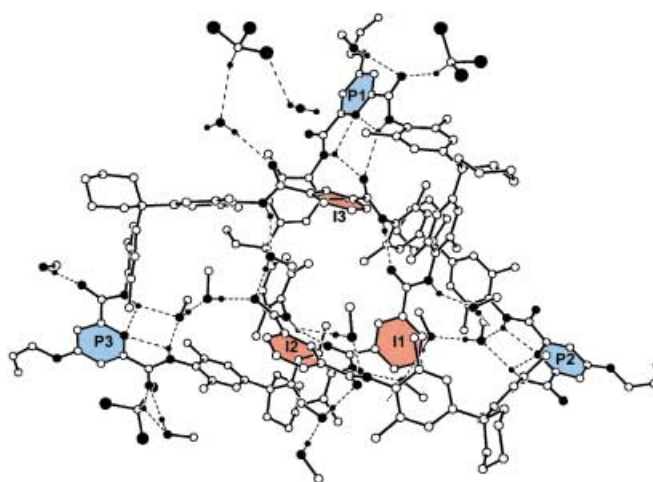
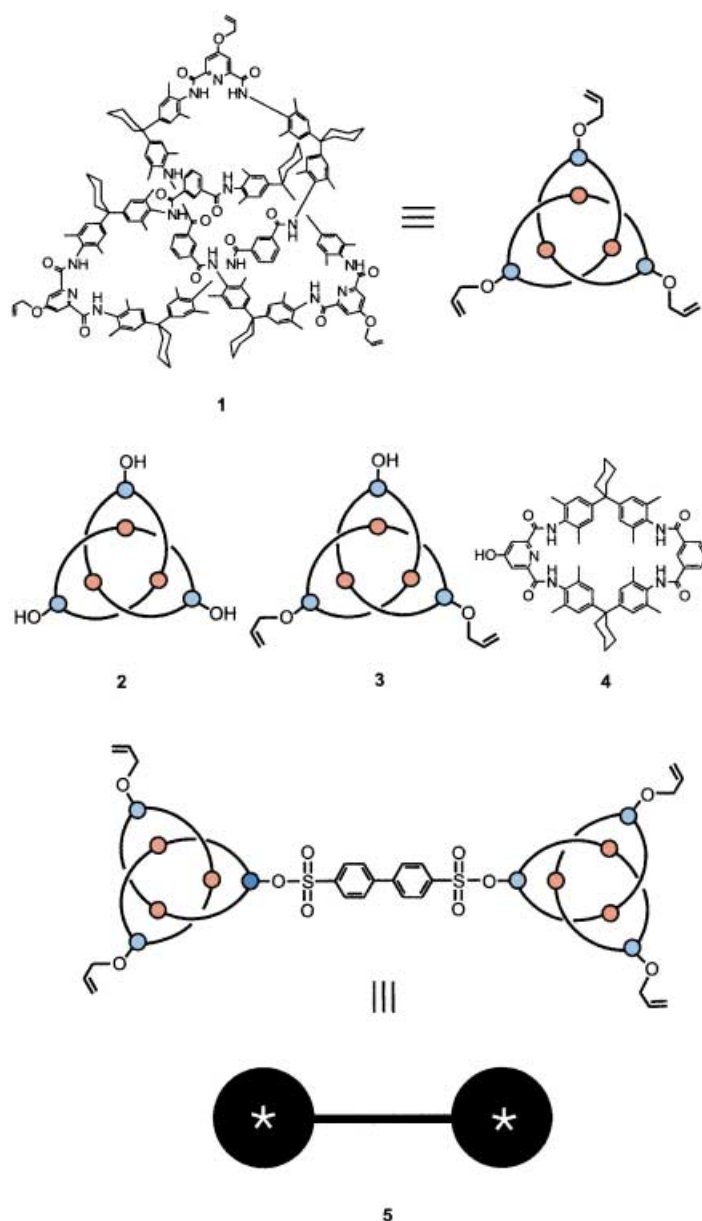


Abbildung 1. Einkristall-Röntgenstruktur des Allylknotans **1**. Die Isophthaloyl-Einheiten sind orange, die 2,6-Pyridindicarbonamid-Einheiten blau.



im Wesentlichen die Konformation des unsubstituierten Knotans^[5] annimmt, in der alle 2,6-Pyridindicarbonamid-Einheiten die äußeren Ecken der drei Knotenschlaufen bilden, während die drei Isophthaloyl-Einheiten im Inneren des Knotenmoleküls „versteckt“ sind. Allerdings weicht dieser substituierte Knoten vom unsubstituierten insofern ab, als die Carbonylgruppen einer Isophthaleinheit (**I2**)^[6] transoid (statt cisoid) orientiert sind und außerdem ein zusätzliches Methanolkolekül in der 2,6-Pyridindicarbonamid-Schleife (**P3**) eingeschlossen ist.

Aus dem neuen Knotan **1** konnten wir erstmals reine mono- und trifunktionalisierte molekulare Knoten herstellen. Eine reduktive Allylabsplattung mit jeweils entsprechenden Mengen Tributylzinnhydrid in Gegenwart von 1% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (siehe Experimentelles) liefert dabei die Tri- und Monohydroxyknotane **2** und **3** in hoher Ausbeute.

Als Nächstes wurde versucht, zwei Monohydroxyknotane **3** mit 1,10-Diododecan zu verknüpfen, um zur entsprechenden molekularen Hantel zu gelangen. Diese Kupplung, die analog zur Kupplung eines Monohydroxycryptophanols^[8] mit Cs_2CO_3 als Base in DMF ausgeführt wurde (30% Ausbeute), ergab trotz des vollständigen Umsatzes von **3** nicht das gewünschte Produkt. Dies überraschte, zumal die zum Vergleich durchgeführte analoge Verknüpfung des Makromonocyclus **4** – der allerdings keine Allylgruppen enthält – zur entsprechenden Achse mit zwei makrocyclischen Stoppern führte ($[M^+] = 1980.9$). Wir führen das Versagen dieser Reaktion des Knotans auf die Intoleranz der Allylschutzgruppe gegen basische Bedingungen zurück.^[9]

Anstelle der Alkylierung wählten wir daher in einem zweiten Ansatz eine Acylierung unter milderen Bedingungen: Tatsächlich führte die Umsetzung des Monohydroxyknotans **3** mit Biphenyl-4,4'-disulfonylchlorid in Gegenwart von Triethylamin in Acetonitril

zum gewünschten Hantelmolekül **5** in 75 % Ausbeute (nach chromatographischer Reinigung).

Alle neuen Knotane **1–3** und die Hantel **5** wurden vollständig charakterisiert (MALDI-TOF- und FAB-MS, ^1H -NMR). Die NMR-Spektroskopie erwies sich als wertvoll für die Prüfung auf Reinheit, aber auch zur Interpretation der Substitutionsmuster der Knotane. Für **1** und **2** wurden zwölf scharfe Amidprotonen-Signale durch Deuterium-Austauschexperimente in $[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CD}_3\text{OD}$ -Lösungen (85:15) zugeordnet; sie zeigen, dass eine relativ starre unsymmetrische Konformation, ähnlich der im Kristall, auch in DMSO-Lösung vorliegt. Die chemische Verschiebung der Amidprotonen der 2,6-Pyridindicarbonamid-Einheiten hängt vom Substituenten am phenolischen Pyridin-O-Atom ab: Der Übergang von Allyl- in **1** zu OH-Substituenten in **2** oder **3** führt zu Hochfeldverschiebungen und die Sulfoxylierung der Hydroxypyridin-Einheiten bei der Bildung von **5** zu Tieffeldverschiebungen. Hinzu kommen Aufspaltungen im Amidprotonen-Bereich von **3** und **5** aufgrund von drei unterschiedlichen Knotenkonformeren, die in Lösung in gleichen Anteilen vorliegen.

Während käufliche chirale Säulen bei der Racemattrennung von **5** versagten,^[10] konnte mithilfe des nichtkommerziellen Chiralpak-AD-Säulenmaterials,^[11] in dem Tris(3,5-dimethylphenylcarbamoyl)amylose kovalent an einen Silica-ge-träger gebunden ist, die *meso*-Form und das D,L-Paar von **5** – ebenso wie die Enantiomere des Allylknotans – vollständig getrennt werden.

Abbildung 2 belegt die erfolgreiche Trennung von **1** und **5**. Interessanterweise eluiert die *meso*-Form von **5** zwischen den D- und L-Enantiomeren. In Abbildung 3 sind die ausgeprägten spiegelbildlichen Circular dichroismogramme (CDs) der Enantiomere von **1** und **5** dargestellt, die die Reinheit der Verbindungen und Enantiomere untermauern.

Hantelförmige Moleküle dieses Typs sind zweifellos günstige Achsenbauteile für künftige Rotaxane, denen die

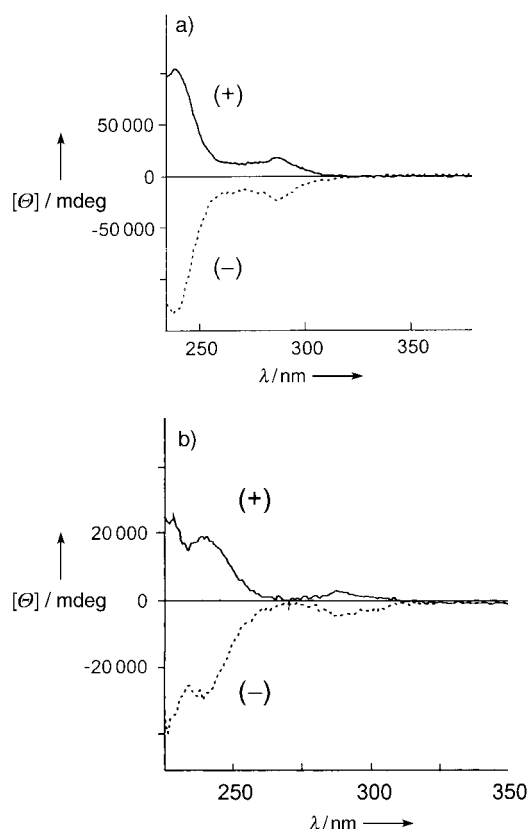


Abbildung 3. Circular dichroismus in Chloroform a) des Allylknotans **1** ((+)-Enantiomer $c = 1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$, (-)-Enantiomer $c = 7.4 \times 10^{-4} \text{ M}$) und b) der molekularen Hantel **5** ((+)-Enantiomer $c = 2.6 \times 10^{-4} \text{ M}$, (-)-Enantiomer $c = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$); $[\Theta]$ = molare Elliptizität.

verknöteten Stopper eine hohe topologische Chiralität verleihen. Davon wird eine unidirektionale^[12] Rotationsmöglichkeit der Rotaxanbauteile erwartet, was für molekulare Maschinen^[13] wichtig ist, wobei die nanometergroßen Knoten-Stopper zugleich ein Abfädeln des „Knotaxans“ verhindern. Es dürfte auch interessant sein zu prüfen, wie sich die chiroptischen Eigenschaften solcher Hanteln mit der Länge und Flexibilität des Abstandhalters ändern.

Ein erster Versuch, ein solches „Knotaxan“ aus dem Monohydroxyknoten **3** durch die effiziente „Phenolat-Trapping-Methode“^[14] zu synthetisieren, war nicht erfolgreich, möglicherweise wegen der bereits erwähnten geringen Stabilität der Allyloxygruppen gegen die eingesetzte Base. Für künftige Knotaxan-Synthesen sind daher weitere Templatmethoden auf ihre Einsatzfähigkeit zu prüfen. Mit der hier beschriebenen Hantel-Synthese dürfte jedoch ein wichtiger Schritt auf dem Weg zum Ziel getan sein.

Experimentelles

Die Synthese der Knotane **1–3** ist in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Synthese von **5**: 20 mg (0.2 mmol) Triethylamin und 2 mL wasserfreies Dichlormethan wurden unter Rühren zu

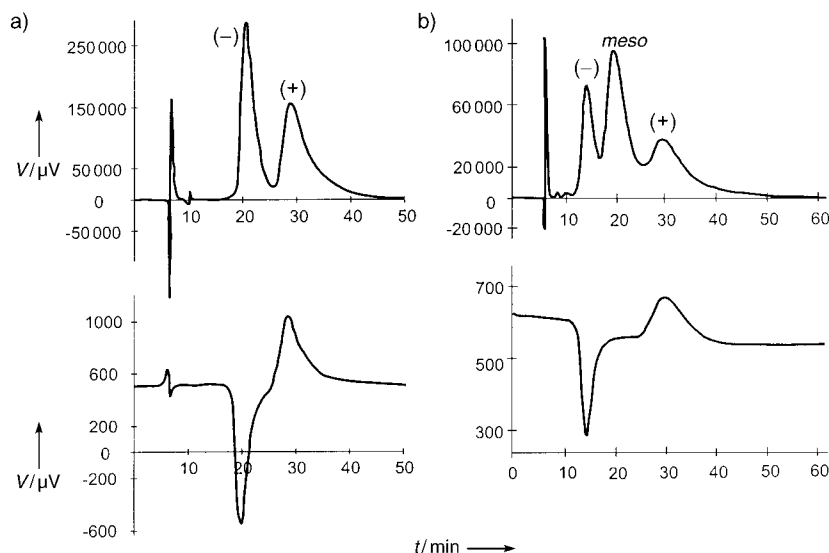


Abbildung 2. a) Racemattrennung von **1** (oben UV-, unten CD-Detektion; Säule: Chiralpak AD, Eluens: Hexan/Chloroform/2-Propanol = 60:40:1; CD-Detektion bei 254 nm); b) Trennung der Enantiomere und der *meso*-Form von **5** (oben UV-, unten CD-Detektion; Säule: Chiralpak AD, Eluens: Hexan/Chloroform = 45:55; CD-Detektion bei 254 nm).

einer Suspension von 50 mg (0.018 mmol) **3** in 8 mL wasserfreiem Acetonitril gegeben. Nachdem sich aus der Suspension eine homogene Lösung gebildet hatte, wurden 3 mg (0.009 mmol) 4,4'-Biphenyldisulfonylchlorid in 0.5 mL wasserfreiem Acetonitril dazu injiziert. Die Reaktionsmischung wurde 30 min unter Rückfluss und weiter bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Silicagel mit CH₂Cl₂/Ethylacetat (3:1) als Eluens gereinigt, wobei ein farbloser Feststoff ($R_f = 0.80$) erhalten wird. Ausb. 40 mg (75%); Schmp. > 300 °C. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = [0.05, 0.86, 0.95] (ArCH₃), 1.24, 1.36, 1.48, 1.56, 1.82, 1.99, 2.14, 2.19, 2.24, 2.28, 2.32, 4.88 (m, 8H, OCH₂), 4.99 (m, 2H, ArH), 5.31–5.46 (m, 8H, CH₂=CH), 6.07 (m, 4H, CH=CH₂), [6.42, 6.50, 6.63, 6.79, 6.89, 6.95, 6.98, 7.16, 7.34, 7.50, 7.52, 7.56, 7.77, 7.80, 7.82, 7.87, 7.90, 7.92, 7.98, 8.02, 8.05, 8.09, 8.11, 8.20] (ArH), [8.27, 8.58, 9.06, 9.13, 9.31, 9.35, 9.47, 9.57, 9.78, 9.79, 10.21, 10.48, 10.52, 10.57, 10.99, 11.00, 11.04, 11.06 ppm] (NH); MALDI-TOF-MS: 5972.1 [M⁺], 5995.7 [M+Na⁺]; ber. für C₃₇₈H₄₀₀N₃₀O₃₄S₂: 5971.5 [M⁺].

Eingegangen am 7. Oktober 2002 [Z50315]

- [1] Der Begriff „Knotaxan“, ein Kompositum aus „Knoten“ und „Rotaxan“, wird hier erstmals verwendet. Bekannte Rotaxane mit zentralchiralen Stoppern: a) A. Archut, W. M. Müller, S. Baumann, M. Habel, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1997**, 495–499; b) T. Schmidt, R. Schmieder, W. M. Müller, B. Kiupel, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2003–2007; c) P. R. Ashton, J. A. Bravo, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 899–908.
- [2] J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey Through the World of Molecular Topology*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [3] Erläuterung des Begriffs „molekulare Hantel“: M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1996**, 61, 1–43.
- [4] J. Recker, W. M. Müller, U. Müller, T. Kubota, Y. Okamoto, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4434–4442.
- [5] O. Safarowsky, M. Nieger, R. Fröhlich, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1699–1701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1616–1618.
- [6] F. Vögtle, A. Hüntner, E. Vogel, S. Buschbeck, O. Safarowsky, J. Recker, A. Parham, M. Knott, W. M. Müller, U. Müller, Y. Okamoto, T. Kubota, W. Lindner, E. Francotte, S. Grimme, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2534–2537; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2468–2471.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **1**: C₁₈₆H₂₀₁N₁₅O₁₅·3CHCl₃·13MeOH·2H₂O, farblose Kristalle, Kristallabmessungen 0.50 × 0.30 × 0.10 mm, $M_r = 3697.28$ (2886.70 + 810.58 (Lösungsmittel)); monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 20.2432(1)$, $b = 39.5892(3)$, $c = 25.2668(2)$ Å, $\beta = 91.830(1)^\circ$, $V = 20238.8(2)$ Å³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.195 \text{ mm}^{-1}$, $T = 198(2) \text{ K}$, $F(000) = 7872$. Nonius-Kappa-CCD, 62070 gesammelte Reflexe ($2\theta = 5^\circ$), davon 35289 unabhängig; $wR2(F^2) = 0.408$ (alle Daten), $R_1 = 0.131$ ($I > 2\sigma(I)$), 2247 Parameter, 2282 Restriktionen. CCDC-193813 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] M. Darzac, T. Brotin, D. Bouchu, J.-P. Dutasta, *Chem. Commun.* **2002**, 48–49.
- [9] A. Arduini, G. Giorgi, A. Pochini, A. Secchi, F. Ugozzoli, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8302–8308.

- [10] a) Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5357–5359; b) Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Chromatogr.* **1986**, 363, 173–186.
- [11] N. Enomoto, S. Furukawa, Y. Ogasawara, H. Akano, Y. Kawamura, E. Yashima, Y. Okamoto, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 2798–2804.
- [12] a) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, 401, 152–155; b) N. Koumura, E. M. Geertsema, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12005–12006; c) N. Koumura, E. M. Geertsema, A. Meetsma, M. B. van Gelder, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5037–5051; d) C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1847–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1769–1772; e) J.-P. Sauvage, Vortrag bei der *EuroConference on Molecular Rods, Wires and Switches* (San Feliú de Guixols, Spanien), **2002**.
- [13] a) A. R. Pease, J. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 433–444; b) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 445–455; c) A. Harada, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 456–464; d) C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 465–476; e) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gavina, M. C. Jiménez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 477–487; f) V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano, P. Pallavicini, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 488–493.
- [14] a) G. M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 395–398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 383–386; b) C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 21–24.

Dreifachbindung zu Zinn

Dreifachbindung zu Zinn: Synthese und Charakterisierung des Stannylidinkomplexes *trans*-[Cl(PMe₃)₄W≡Sn–C₆H₃-2,6-Mes₂]^{**}

Alexander C. Filippou,* Peter Portius,
Athanasios I. Philippopoulos und Holger Rohde

Professor Dieter Fenske zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese der ersten Übergangsmetall-Carbin-Komplexe war ein Meilenstein in der Metallorganischen Chemie.^[1] Eine Vielzahl stöchiometrischer und katalytischer Umsetzungen

[*] Prof. Dr. A. C. Filippou, Dr. A. I. Philippopoulos,
Dipl.-Chem. H. Rohde
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-6939
E-mail: filippou@chemie.hu-berlin.de

Dr. P. Portius
School of Chemistry
University of Nottingham
University Park, Nottingham, NG7 2RD (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Humboldt-Universität unterstützt. Wir danken Dr. B. Ziemer und P. Neubauer für die Kristallstrukturanalyse und W.-D. Bloedorn, alle Humboldt-Universität, für die Aufnahme des ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrums von **3**. Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂.