

# Ein ternärer Kronenether-„Superkomplex“: Röntgen-Strukturanalyse des 1:1:1-Addukts aus Dibenzo-[18]krone-6, Kaliumiodid und Thioharnstoff<sup>[\*\*]</sup>

Von Rolf Hilgenfeld und Wolfram Saenger<sup>[\*]</sup>

Zur Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften cyclischer Kronenether und ihrer offenkettigen Analoga gegenüber Metallionen<sup>[1a]</sup> leisteten Röntgen-Strukturanalysen einen entscheidenden Beitrag<sup>[1b]</sup>. Oligoether bilden auch Einschlußkomplexe mit ionischen oder neutralen Gastmolekülen<sup>[2a]</sup> und werden daher als einfache Enzymmodelle betrachtet<sup>[2b]</sup>. Mit chiralen Polyether-Liganden kann vollständige Trennung racemischer Gemische erreicht werden<sup>[2c]</sup>. Nach röntgenographischen Befunden sind die Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast in solchen Addukten hauptsächlich auf N—H...O- oder \*—H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen<sup>[3]</sup>.

1971 erhielt Pedersen durch Umsetzung einiger Metallsalz-Komplexe von Benzo-[15]krone-5 und Dibenzo-[18]krone-6 mit Thioharnstoff (in Methanol) kristalline ternäre Komplexe Kronenether : Metallsalz : Thioharnstoff im Molverhältnis 1:1:1, 2:1:1, 1:1:4 und 1:1:6<sup>[4]</sup>. Derartige „Superkomplexe“ kommen als Modelle für Übergangszustände Kronenether-unterstützter Reaktionen in Frage, z. B. im Falle nucleophiler Substitutionen, bei denen Stereospezifität beobachtet wurde<sup>[5]</sup>. Die Existenz von „Nahstrukturen“, an denen sowohl der Kronenether-Kation-Komplex als auch Substrat und Anion beteiligt sind, würde eine Erklärung für diesen Effekt bieten. Da Informationen über die Strukturen der ternären Addukte bisher fehlten, haben wir nun die Struktur des 1:1:1-Komplexes aus Dibenzo-[18]krone-6, Kaliumiodid und Thioharnstoff bestimmt<sup>[6]</sup>.

In dem polymeren Komplex (Abb. 1) befindet sich das Kaliumion im Mittelpunkt des Kronenether-Hohlraums und in Kontakt zu allen sechs Ethersauerstoffatomen mit K<sup>+</sup>...O-Abständen zwischen 2.71 und 2.80 Å; die siebenfache Koordination wird durch das Iodidion (K<sup>+</sup>...I<sup>-</sup> 3.57 Å) zur hexagonalen Pyramide vervollständigt. Die Situation in diesem Teil des Komplexes ist sehr ähnlich der im 1:1-Addukt von Dibenzo-[18]krone-6 mit KI, in dessen Kristallen zwei unabhängige Komplexmoleküle gefunden wurden<sup>[7]</sup>: Bei einem wird die apicale K<sup>+</sup>-Koordinationsstelle durch ein Molekül H<sub>2</sub>O, beim zweiten wie im vorliegenden Fall durch das Anion I<sup>-</sup> besetzt.

Der Thioharnstoff ist weder an der Komplexbildung des Metallions beteiligt, noch hat er irgendeinen Kontakt zum Polyether-Liganden; stattdessen bildet er polymere, über H-Brücken geknüpfte Bänder, die die Kristallstruktur in Richtung der c-Achse durchlaufen. Ein Wasserstoffatom jeder Aminogruppe ist in Kontakt mit dem Schwefelatom des benachbarten (symmetrierzeugten) Thioharnstoffmoleküls (N...S 3.43(1) und 3.49(1) Å), während das andere eine N—H...I<sup>-</sup>-Wasserstoffbrückenbindung eingeht. Die beiden H-Brücken dieses letztgenannten Typs, die von jedem Thioharnstoffmolekül ausgehen, sind mit Abständen N...I<sup>-</sup> von 3.55(1) und 3.85(1) Å unterschiedlich stark; die zugehörigen Winkel I—N—C betragen 110.3(8) und 95.7(7)°. Die Wasserstoffatome des Thioharnstoffmoleküls

konnten aus der Differenz-Fourier-Synthese nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

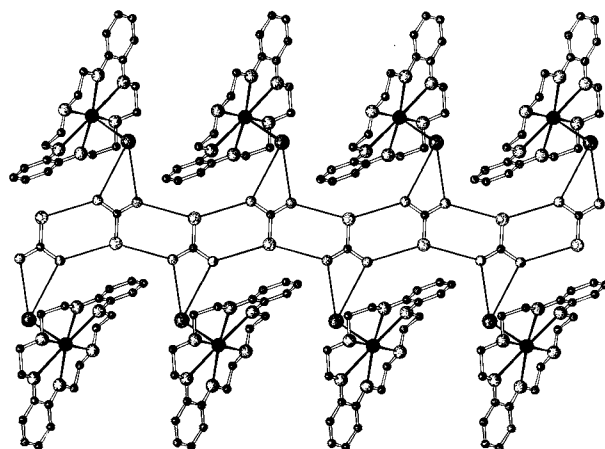


Abb. 1. Die polymere Struktur des 1:1:1-Komplexes aus Dibenzo-[18]krone-6, Kaliumiodid und Thioharnstoff. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Wasserstoffbrückenbindungen werden durch dünne Linien, koordinative Bindungen durch dicke Linien gekennzeichnet. Atomkugeln symbolisieren mit zunehmendem Radius C, N, O, S und I; die K<sup>+</sup>-Ionen sind dunkel gezeichnet (Computerprogramm SCHAKAL. Wir danken dafür Dr. E. Keller, Freiburg).

Dem Anion kommt in dem ternären Komplex eine wichtige Funktion als Wasserstoffbrückenacceptor und Bindeglied zwischen Kronenether-Komplex und Thioharnstoff-Bändern zu. Daher ist die Frage von Interesse, ob auch andere Anionen als das leicht polarisierbare I<sup>-</sup> derartige Komplexe bilden. Pedersen hatte bei seinen Versuchen auch ternäre Komplexe mit SCN<sup>-</sup> erhalten<sup>[4]</sup>, welches ähnlich „weich“ wie I<sup>-</sup> ist. Hingegen gelang es uns nicht, das entsprechende Addukt mit dem „harten“ F<sup>-</sup> herzustellen; dies ist auch mit der hohen Gitterenergie von KF erklärbar, die die Bildung eines kristallinen Kronenether-KF-Komplexes verhindert. Vermutlich werden sich die „Superkomplexe“ nur mit genügend weichen Anionen bilden.

Eingegangen am 4. Mai 1981 [Z 930]

[\*] Prof. Dr. W. Saenger, Dipl.-Chem. R. Hilgenfeld  
Abteilung Chemie, Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin  
Hermann-Rein-Strasse 3, D-3400 Göttingen

[\*\*] 18. Mitteilung über Strukturen von Polyether-Komplexen. – 17. Mitteilung: R. Hilgenfeld, W. Saenger, Z. Naturforsch. B 36, 242 (1981).

[1] a) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967); F. Vögtle, E. Weber, Angew. Chem. 91, 813 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 753 (1979); b) R. Hilgenfeld, W. Saenger, Top. Curr. Chem., im Druck; W. Saenger, I.-H. Suh, G. Weber, Isr. J. Chem. 18, 253 (1979).

[2] a) D. J. Cram, J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 11, 8 (1978); F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, Top. Curr. Chem. 98, 107 (1981); b) W. D. Curtis, D. A. Laidler, J. F. Stoddart, G. H. Jones, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1977, 1756; Y. Chao, G. R. Weisman, G. D. Y. Sogah, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 101, 4948 (1979); J. F. Stoddart in A. Braibanti: Bioenergetics and Thermodynamics, D. Reidel, Dordrecht 1980, S. 43; c) R. C. Helgeson, K. Koga, J. M. Timko, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 95, 3021 (1973); M. Newcomb, J. L. Toner, R. C. Helgeson, D. J. Cram, ibid. 101, 4941 (1979).

[3] R. Hilgenfeld, W. Saenger, Z. Naturforsch. B 36, 242 (1981); I.-H. Suh, W. Saenger, Angew. Chem. 90, 565 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 534 (1978); R. Kaufmann, A. Knöchel, J. Kopf, J. Oehler, G. Rudolph, Chem. Ber. 110, 2249 (1977).

[4] C. J. Pedersen, J. Org. Chem. 36, 1690 (1971).

[5] A. El Basyony, J. Klimes, A. Knöchel, J. Oehler, G. Rudolph, Z. Naturforsch. B 31, 1192 (1976); D. J. Sam, H. E. Simmons, J. Am. Chem. Soc. 94, 4024 (1972); A. Knöchel, G. Rudolph, J. Thiem, Tetrahedron Lett. 1974, 551.

- [6] Wir danken Prof. F. Vögtle, Bonn, für die Anregung zu dieser Untersuchung. - Dünne, plattenförmige Kristalle (aus Aceton),  $F_p = 211^\circ\text{C}$ ; Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 892.9(3)$ ,  $b = 3212.7(10)$ ,  $c = 922.7(3)$  pm,  $\beta = 104.02(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.557$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 124.8$  cm $^{-1}$ ; 2629 unabhängige Daten wurden auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer gesammelt und für Absorptionseffekte korrigiert; Schweratommethode,  $R = 7.1\%$ . Die Atomkoordinaten sind vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Rd., Cambridge CB2 1EW (UK) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhältlich.
- [7] M. G. Myskiv, T. Glowiak, B. Jezowska-Trzebiatowska, K. B. Yatsymirsky, E. I. Hladyshevsky, L. I. Budarin, A. I. Teliatnyk, 12th Int. Congr. Crystallogr., Warszawa 1978.

## Ist die Konformation eines Moleküls im Kristall und in Lösung gleich? NMR-Befunde an Festkörper und Lösung im Vergleich zur Röntgen-Strukturbestimmung<sup>[\*\*]</sup>

Von Horst Kessler, Gottfried Zimmermann, Hans Förster, Jürgen Engel, Gerhard Oepen und William S. Sheldrick<sup>[\*]</sup>

Die genaue Konformation von Verbindungen im kristallinen Zustand ist durch Röntgen-Strukturanalyse relativ einfach zu bestimmen. Liegt diese Konformation auch in Lösung vor oder führen die Wechselwirkungen des Moleküls mit der Umgebung – Gitterkräfte<sup>[1]</sup> einerseits und Solvation andererseits – zu Strukturänderungen? Da seit kurzem auch von Festkörpern hochaufgelöste NMR-Spektren erhalten werden können, ist jetzt der Vergleich von Strukturen im Kristall und in Lösung mit einer Methode möglich.

Wir möchten hier zwei Beispiele vorstellen, in denen die stabilste Konformation in Lösung nicht die Struktur ist, die im Kristall existiert (es handelt sich um die *Z,E*-Isomerie an einer partiellen CN-Doppelbindung und an einer CC-Doppelbindung; der zweite Fall ist eine Konfigurationsisomerie, deren Übergang zur Konformationsisomerie jedoch fließend ist<sup>[2]</sup>). In dem einen Beispiel liegen zwei Konformationen im Kristall (nachgewiesen durch Röntgen-Strukturanalyse und Festkörper-NMR-Spektroskopie), aber nur eine – gemittelte – Konformation in Lösung vor; diese äquilibriert jedoch zu einer anderen Struktur. Im anderen Beispiel wandelt sich eine Kristallkonformation beim Lösen in mehrere primäre Konformationen um, die sich schließlich zu einer weiteren, stabileren Lösungskonformation umlagern.

Wir konnten früher zeigen, daß Boc-Phe-OH (*tert*-Butoxycarbonylphenylalanin) (1) im Kristall als Rotamer mit *E*-konfigurierter Urethanbindung vorliegt, daß jedoch die Elementarzelle zwei Konformere enthält, deren wesentlicher Unterschied im Torsionswinkel  $\phi$  (NH–C $^{\alpha}$ H) besteht<sup>[3]</sup>. Das Festkörper- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt auch eindeutig eine Verdoppelung aller Signale im Verhältnis 1:1. Löst man die Kristalle bei  $\leq -50^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und registriert sofort ein NMR-Spektrum, so ist

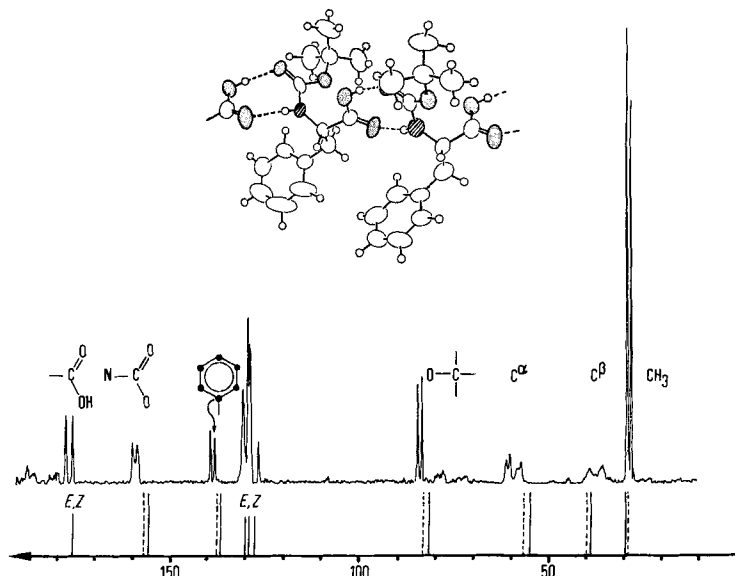
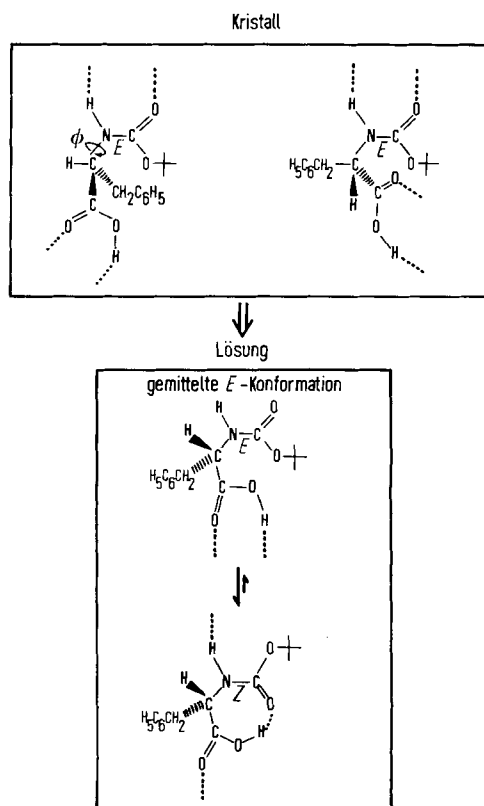


Abb. 1. Kristallstruktur und 75.46 MHz- $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (CP-MAS steht für „Cross Polarization – Magic Angle Spinning“) ( $\delta$ -Werte) von kristallinem (1) [4]. Im darunter gezeichneten Strichspektrum sind die  $^{13}\text{C}$ -Signale einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung wiedergegeben: durchgezogene Linien: *E*-Konformer; unterbrochene Linien: *Z*-Konformer.

nur ein einfacher Satz von Signalen des *E*-Konformers erkennbar. Bei  $-50^\circ\text{C}$  lagert sich das *E*-Konformer innerhalb einiger Stunden fast vollständig in das in Lösung stabilere *Z*-Konformer um (Schema 1). Die Interpretation der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der kristallinen Verbindung ist schwierig, jedoch ist eindeutig zu erkennen, daß die Signale von  $\text{C}^{\alpha}$  und von den quartären C-Atomen der *tert*-Butyl- und der Urethancarbonylgruppe zu tiefem Feld



Schema 1. Konformationen von *tert*-Butoxycarbonylphenylalanin (1) im Kristall und in Lösung.

[\*] Prof. Dr. H. Kessler, Dr. G. Zimmermann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50

Dr. H. Förster  
Bruker Analytische Meßtechnik GmbH  
Silberstreifen, D-7512 Rheinstetten

Dr. J. Engel, Dr. G. Oepen  
Chemiewerk Homburg  
Daimlerstraße 25, D-6000 Frankfurt 1

Dr. W. S. Sheldrick  
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH  
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.