

Schema 1. A: $(\text{COCl})_2$ in CH_2Cl_2 ; B: Pyridin/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0^\circ\text{C}$; C: $\text{HN}(\text{CH}_3)_2/\text{CH}_3\text{OH}/0^\circ\text{C}$; D: $\text{HCl}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Raumtemperatur}$. – Val und Lac sind L-konfiguriert. Der Schritt 13 \rightarrow 14 kann auch analog 6 \rightarrow 12 durchgeführt werden. Ausbeute 11 \rightarrow 12: 66%.

Der Grundbaustein 5 für beide Synthesewege wird aus Peoc-Valin-chlorid 3^[6b] und L-Milchsäure-*tert*-butylester 4 gewonnen und N-terminal zur Aminokomponente 6 deblockiert.

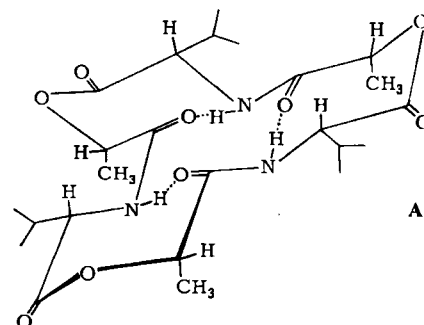
Durch alternierende Anknüpfung der Peoc-geschützten Einzelbausteine (und des Zweierbausteins 11) und mild basische Deblockierung (Schema 1, linker Teil) gelangt man zum geschützten Hexadepsipeptid 14. Die späte Esterbildung an Oligodepsipeptiden war bei den bisherigen Synthesen nicht möglich.

Alternativ kann die Kette durch Verknüpfung esterartig gebundener Didepsipeptide aufgebaut werden, wobei die Reaktivität des Peoc-geschützten Säurechlorids 11 genutzt wird (Schema 1, rechter Teil). In wenigen Schritten gelangt man so zu 14. Die physikalischen Daten^[7] der auf beiden Wegen hergestellten kristallinen Proben von 14 stimmen überein.

Bei der nach den Erfahrungen von Shemyakin et al.^[5] fast aussichtslos erscheinenden Cyclisierung von 14 zu 1 werden die Vorteile des Peoc/Säurechlorid-Verfahrens offensichtlich. 14 wird C-terminal deblockiert und in das Säurechlorid 15 umgewandelt. Um zu vermeiden, daß bei der basischen Ablösung der Peoc-Gruppe die Carboxy-Aktivierung verloren geht, wird der *p*-Nitrophenylthioester 16 hergestellt, von dem die Peoc-Gruppe in verdünnter Acetonitrillösung mit Triethylamin/Thiophenol^[8] abgespalten wird. Die intramolekulare Aminolyse des Aktivesters ergibt trotz vielfältiger Nebenreaktionsmöglichkeiten, trotz gleicher Konfiguration aller Bausteine und trotz fehlender N-Methylgruppen das Cyclohexadepsipeptid 1 nach Chromatographie in 21% Ausbeute.

FD- und FAB-Massenspektren belegen die Struktur von 1 (Basis-Peak m/z 514 ($M^+ + 1$)^[9]). Besonders bemerkens-

wert ist, daß das 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum jeweils nur ein Signal für die Amidprotonen, die Methinprotonen der Milchsäurereste, diejenigen der Valinreste sowie für die Seitenkettenprotonen anzeigt. Daraus muß geschlossen werden, daß 1 nicht nachweislich durch Diastereomere verunreinigt ist und daß es in Chloroform die Konformation A mit C_3 -Symmetrie bevorzugt^[10].



Aus A wird deutlich, warum die Cyclisierung von Dipeptiden, die aus gleichkonfigurierten Bausteinen bestehen, so stark behindert ist: Die Seitenketten jedes zweiten Bausteins (in A der Milchsäurereste) müssen dabei die „axiale“ Stellung beziehen.

Eingegangen am 12. Juni 1984 [Z 880]

- [1] Übersicht: Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov in H. N. Rydon: *International Review of Science, Ser. 2, Vol. 6*, Butterworth, London 1976, S. 219 ff.
- [2] M. M. Shemyakin, N. A. Aldanova, E. I. Vinogradova, M. Yu. Feigina, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1921.
- [3] M. Rothe, I. Rothe, H. Brünig, K. D. Schwenke, *Angew. Chem.* 71 (1959) 700.
- [4] R. Schwyzer, J. P. Carrion, B. Gorup, H. Nolting, A. Tun-Kyi, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 441.
- [5] M. M. Shemyakin, Yu. A. Ovchinnikov, V. T. Ivanov, A. V. Evstratov, I. I. Mikhaleva, J. D. Ryabova, *Zh. Obshch. Khim.* 42 (1972) 2320.
- [6] a) H.-H. Bechtolsheimer, H. Kunz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 630; b) H. Kunz, H.-H. Bechtolsheimer, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 2068.
- [7] Korrekte Elementaranalyse; $[\alpha]_D^{25} -65.3$ ($c = 1.2$, CH_3OH).
- [8] Thiophenol dient als Abfangnucleophil für das Vinylphosphoniumsalz; siehe H. Kunz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2670.
- [9] Interessanterweise tritt beim in Tetraethylenglykol aufgenommenen FAB-MS ein Peak bei m/z 619 auf, der einem Addukt von Diethylenglykol an 1 entspricht.
- [10] Die Tieffeld-Lage des N-H-Dubletts ($\delta = 7.15$) in 1 und der Befund, daß das Quartett der Milchsäure-Methinprotonen ($\delta = 5.23$) gegenüber dem entsprechenden Signal der offenkettigen Vergleichsverbindungen (z. B. 13) um ca. 0.15 tieffeldverschoben, das Doppeldublett der Valin-Methinprotonen ($\delta = 4.33$) dagegen um ca. 0.25 hochfeldverschoben ist, legen folgendes nahe: In der bevorzugten Konformation A nehmen die Isopropylseitenketten eine gewissenmaßen äquatoriale Lage ein, während die Methylgruppen der Milchsäurebausteine praktisch axial angeordnet sein müssen. Mit der Konformation A sind auch die Lage der Estercarbonylbande ($\nu = 1755 \text{ cm}^{-1}$) und die für assoziierte Amidgruppen typische Amid-I-Bande bei $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ in Einklang.

Einfacher Weg zu 1,4,7-Trithiacyclononan

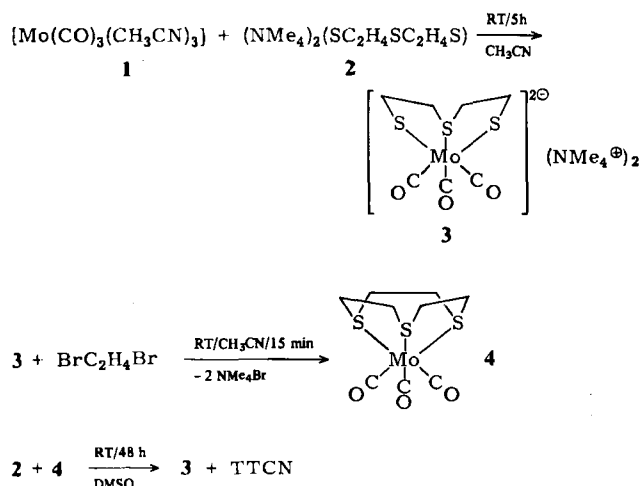
Von Dieter Sellmann* und Lothar Zapf

Die Synthese von Kronenethern und verwandten Verbindungen hat zwar einen hohen Standard erreicht^[1], doch sind solche mittlerer Ringgröße noch immer schwierig zu erhalten: So waren z. B. 1,4,7-Trioxacyclononan und 1,4,7-Trithiacyclononan (TTCN) bisher nur in 1–4% Ausbeute zugänglich^[2,3]. TTCN weist die theoretisch stabilste Kon-

[*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dipl.-Chem. L. Zapf
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

formation von Cyclononanen auf, in der die drei S-Atome *endo*-ständig sind^[4]. Diese „eingefrorene“ Konformation ist wahrscheinlich ein Grund dafür, daß TTCN über raschend stabile Ni^{II}-, Co^{II}- und Cu^{II}-Komplexe bildet, die in jüngster Zeit als Modellverbindungen für Metall-Schwefel-Enzymzentren sowie Elektronenübertragungsreaktionen Interesse gefunden haben^[3b,5]. Die in Verdünnungsreaktionen erzielten Ausbeuten an TTCN konnten zwar inzwischen von 0.04 auf 4.4% gesteigert werden^[3], sind aber für eingehendere Untersuchungen der Chemie von TTCN immer noch zu gering.

Beim Studium der Reaktivität schwefelkoordinierter Metallzentren haben wir nun einen Weg gefunden, auf dem TTCN unter Einschluß einer „Templat“-Alkylierungsreaktion einfach und in 60% Ausbeute zugänglich ist. Weil der Ausgangskomplex im dritten Reaktionsschritt zurückerhalten wird, läßt sich die Synthese im Prinzip katalytisch durchführen.



Die äquimolare Umsetzung von [Mo(CO)₃(CH₃CN)₃]**1**^[6] mit Bis(tetramethylammonium)-3-thia-1,5-pentandithiolat **2** liefert in 95% Ausbeute gelbe Kristalle des bisher unbekannten Komplexes **3** [ν_{CO} (DMSO): 1865, 1740, 1710 cm⁻¹; ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ =3.2 (24, s), 2.0–2.9 (8, m)]. Die anschließende äquimolare Reaktion mit 1,2-Dibromethan ergibt glatt in 98% Ausbeute den Neutralkomplex **4** [ν_{CO} (DMSO): 1925 (A₁), 1815 cm⁻¹ (E); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ =2.65 (s)], aus dem im dritten Schritt mit **2** die Titelverbindung TTCN freigesetzt und **3** (84%) zurückgebildet wird; **3** kann erneut zu **4** alkyliert werden^[7].

Arbeitsvorschrift

3: 6.06 g (20 mmol) **1** und 6 g (20 mmol) **2** werden in 120 mL CH₃CN 5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei gelbes **3** ausfällt. Köhlen auf –20°C, Abfiltrieren des Niederschlages, Waschen mit Tetrahydrofuran und Trocknen liefern 9.12 g (95%) analysenreines **3**. – **4:** 8.64 g (18 mmol) **3** werden in 150 mL CH₃CN suspendiert und mit 3.4 g (18.1 mmol) BrCH₂CH₂Br 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene blaßgelbe **4** wird abfiltriert, durch fünfmaliges Waschen mit je 40 mL MeOH von NMe₄Br befreit und getrocknet. Ausbeute: 6.35 g (98%). – TTCN: Ein Gemisch von 6 g (16.7 mmol) **4** und 5 g (16.7 mmol) **2** wird in 50 mL Dimethylsulfoxid (DMSO) 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend dreimal mit je 100 mL Et₂O ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Extrakten wird Et₂O im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen; das im zurückbleibenden DMSO gelöste TTCN wird mit 200 mL H₂O ausgefällt, abfiltriert und aus MeOH umkristallisiert. Ausbeute 1.8 g (60%) analysenreines TTCN (¹H-NMR (CCl₄): δ =3.15; MS (EI): m/z 180 (M⁺). – Bei der Extraktion mit Et₂O bleibt das erneut gebildete **3** als hochviskoser, gelber Brei zurück; 1 h Rühren mit 80 mL CH₃CN liefert 6.73 g kristallines **3** (84%).

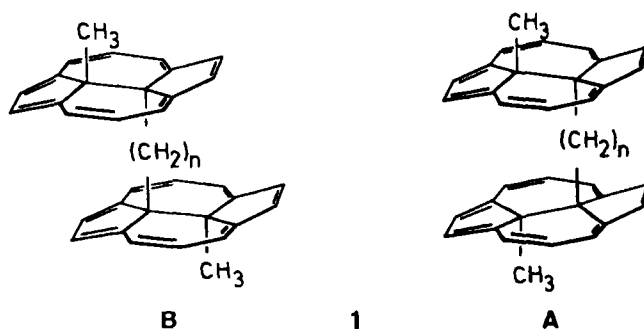
Eingegangen am 8. Juni 1984 [Z 872]

- [1] D. A. Laidler, J. F. Stoddart in S. Patai: *The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups and their sulphur analogues*, Bd. 1, Wiley, New York 1980, S. 1.
 [2] J. Dale, G. Borgen, K. Daasvatn, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 28 (1974) 378.
 [3] a) D. Gerber, P. Chongsawangvirod, A. K. Leung, L. A. Ochrymowycz, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2645; b) W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 266.
 [4] R. S. Glass, G. S. Wilson, W. N. Setzer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5068.
 [5] K. Wieghardt, W. Schmidt, W. Herrmann, H.-J. Küppers, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2953.
 [6] B. L. Ross, J. L. Grasselli, W. M. Ritchey, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1023.
 [7] [Mo(CO)₃TTCN] wurde auch aus [Mo(CO)₃(CH₃CN)₃] und TTCN erhalten und röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt: M. T. Ashby, D. L. Lichtenberger, *Inorg. Chem.*, im Druck.

Neue doppelagige Annulene – Modelle zum Studium sukzessiver Elektronenübertragungen**

Von Wolfgang Irmen, Walter Huber, Johann Lex und Klaus Müllen*

Die Titelverbindungen **1a–1c**, deren Synthese und Strukturaufklärung beschrieben werden, bilden einen neuen Typ doppelagiger Moleküle. In **1a–1c** sind Perimeter- π -Systeme statt durch äußere Klammern, wie z. B. in Phanen^[1], durch innere Brücken verknüpft. **1a–1c** können prinzipiell in einer *syn*(A)- und einer *anti*(B)-Konformation existieren; der Schichtabstand läßt sich über die Länge der Alkandiylbrücke steuern. Die derart aus zwei separaten elektroaktiven Gruppen aufgebauten Verbindungen **1a–1c** erscheinen somit als ideale Modelle für sukzessive Elektronenübertragungen^[2]. Die Charakterisierung der vom Monoanion bis zum Tetraanion reichenden Redoxsequenzen zeigt, daß sich die intramolekulare „through-space“-Wechselwirkung zwischen den elektrophoren Ringsystemen aus geometrischen Gründen deutlich unterscheidet.



a, n=3; b, n=4; c, n=8

Wir haben, aufbauend auf spektroskopischen Informationen^[3], Dicyclopenta[ef,kl]heptalene **2** reduktiv alkyliert

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. W. Irmen
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Johann-Joachim-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz
 Dr. W. Huber
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität
 Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
 Dr. J. Lex
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Reduktive Umwandlungen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: B. C. Becker, G. Neumann, H. Schmickler, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 241; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 282.