

Wenn man die Oximester 4 und das Cuprat 3 nicht bei 20°C, sondern bei 35°C (Diethylether-Rückflußtemperatur) umsetzt, kann man auch Verbindungen vom Typ 1 gewinnen (ca. 30% **1a** neben wenig **2a**). Die C/N-Regioselektivität dieser Reaktion läßt sich also durch sorgfältige Temperaturkontrolle sehr einfach steuern (Mechanismus: möglicherweise Beckmann-ähnliche Umlagerung an intermediärem Cupratkomplex; vgl. auch ¹⁷⁾).

Die spektroskopischen Daten von **1a** unterscheiden sich charakteristisch von denen von **2a**: Im IR-Spektrum (KBr) tritt bei 2200 cm⁻¹ die C≡C- und bei ca. 1560 cm⁻¹ die C=N-Valenzschwingungsbande auf; beide Banden liegen also ca. 20 cm⁻¹ höher als bei **2a** und weisen damit auf höhere Bindungsordnungen im C-C-C-N-Molekülgerüst hin. Die ¹³C-NMR-Verschiebungen (25.15 MHz, CDCl₃, Standard TMS) der Alkinkohlenstoffatome betragen δ=83.15 und 97.74 und lassen starke Polarisierung des Alkin-Elektronensystems erkennen; in Analogie zu den Spektren entsprechender 1-Azabutadiene ordnen wir das Tieffeldsignal dem terminalen Kohlenstoffatom zu. Das Signal des Iminkohlenstoffatoms wird bei δ=149.94 gefunden.

Nach quantenmechanischen Modellrechnungen (ab-initio-6-31G**//6-31G*-Niveau¹⁹⁾ an unsubstituiertem **1** und **2** (C₃H₃N) ist **1** (Isomer mit (Z)-C=NH-Gruppierung) um 7.22 kcal mol⁻¹ thermodynamisch stabiler (*E*_{tot} = -169.70388 a.u.) als **2**, wobei das (*E*)-Isomer von **1** um ca. 0.8 kcal mol⁻¹ ungünstiger sein soll als das (Z)-Isomer. In **1** und **2** sind die C≡C-Bindung (1.187 bzw. 1.188 Å) und die C=N-Bindung (1.253 bzw. 1.255 Å) jeweils fast gleich lang, doch die Ladungsverteilung im Molekülgerüst ist in beiden Fällen deutlich verschieden: In **1** tragen beide terminalen Atome (N1 und C4) hohe negative Teilladungen, während C2 und C3 geringere Teilladungen aufweisen. In **2** hingegen findet man alternierende Ladungsverteilung mit negativen Teilladungen an C4 und N2 und positiven Teilladungen an C1 und C3. Dieser Einfluß des elektronegativen Stickstoffatoms auf die Elektronenverteilung im But-1-en-3-in-System ist aus der Störungstheorie verständlich.

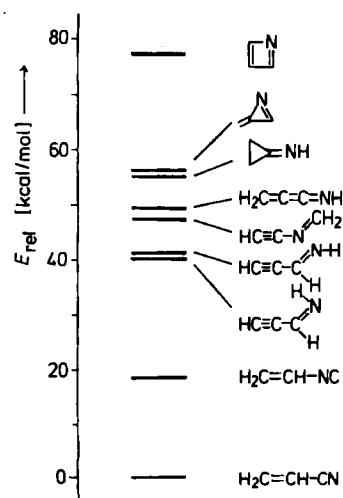


Abb. 1. Relative Energien ausgewählter C₃H₃N-Isomere [kcal/mol] (ab-initio-6-31G**//6-31G*-Ergebnisse).

Zur Substanzfamilie mit der Summenformel C₃H₃N gehören weitere interessante Moleküle: Der Vergleich der errechneten Gesamtenergien ermöglicht eine Vorhersage der relativen Reaktivitäten dieser Verbindungen (Abb. 1). Am stabilsten ist Acrylonitril (*E*_{tot} = -169.76801 a.u.,

*E*_{rel} = 0.00 kcal mol⁻¹); Vinylisocyanid (*E*_{rel} = 18.59 kcal mol⁻¹) ist deutlich energiereicher. Mit einer relativen Energie von über 40 kcal mol⁻¹ haben unsubstituiertes **1** und **2** beinahe den hohen Energieinhalt des 1-Aza-butatriens (*E*_{rel} = 49.41 kcal mol⁻¹) und die damit verbundene Reaktivität. Das (Z)-Isomer von **1** ist in dieser Gruppe am günstigsten (*E*_{rel} = 40.24 kcal mol⁻¹), gefolgt vom (*E*)-Isomer (*E*_{rel} = 41.09 kcal mol⁻¹). **2** ist mit *E*_{rel} = 47.53 kcal mol⁻¹ um ca. 7 kcal mol⁻¹ energiereicher als **1**, entsprechend der Stickstoffstörung auf die Wellenfunktion in der ungünstigeren 2-Position. Das kürzlich (als Tri-*tert*-butyl-derivat) erstmals dargestellte Azacyclobutadien¹⁰⁾ ist unter den hier betrachteten closed-shell-Molekülen bei weitem am energiereichsten (*E*_{rel} = 77.73 kcal mol⁻¹). Die gespannten Dreiringderivate 2-Methylen-2H-azirin und Cyclopropenimin nehmen mit *E*_{rel} = 56.07 bzw. 55.31 kcal mol⁻¹ Zwischenstellungen ein.

Eingegangen am 29. April,
veränderte Fassung am 29. Mai 1987 [Z 2223]

- [1] H. G. Viehe: *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969; J. Ficini, *Tetrahedron* 32 (1976) 1449; G. Pitacco, E. Valentin in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivatives*, Suppl. F, Part 1, Wiley-Interscience, New York 1982, S. 623 ff; J. Collard-Motte, Z. Janusek, *Top. Curr. Chem.* 130 (1986) 89.
- [2] a) M. Bourgain, J.-F. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 2137; b) J. V. Suvorova, M. D. Stadnichuk, *J. Gen. Chem. USSR* 52 (1982) 397; c) W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2280; d) T.-a. Kobayashi, T. Sakakura, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3463.
- [3] G. Posner, *Org. React.* 19 (1972) 1; 22 (1975) 253; J.-F. Normant, *Synthesis* 1972, 63.
- [4] G. Boche, M. Bernheim, M. Nießner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 53; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 34.
- [5] P. Oxley, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* 1948, 1514.
- [6] 20 h Reaktionszeit bei 20°C. **2a**: 45% Ausbeute, Fp = 70°C (Zers.); **2b**: 39% Ausbeute, Fp = 75°C (Zers.).
- [7] E. Müller, B. Narr, *Z. Naturforsch. B16* (1961) 845; H. P. Fischer, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 936; C. A. Grob, H. P. Fischer, W. Raudenbusch, J. Zergenyi, *ibid.* 47 (1964) 1003.
- [8] 48 h Rückfluß in Diethylether. **1a** (gelbe Nadeln): 46% Ausbeute, Fp = 60°C, Kp = 160°C/0.1 Torr.
- [9] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* 28 (1973) 213.
- [10] U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, M. Mynott, *Angew. Chem.* 98 (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 842.

Synthese von O-(α-Glyco)peptiden mit dem N-Iodsuccinimid-Verfahren**

Von Horst Kessler*, Matthias Kottenhahn, Andreas Kling
und Cenek Kolar*

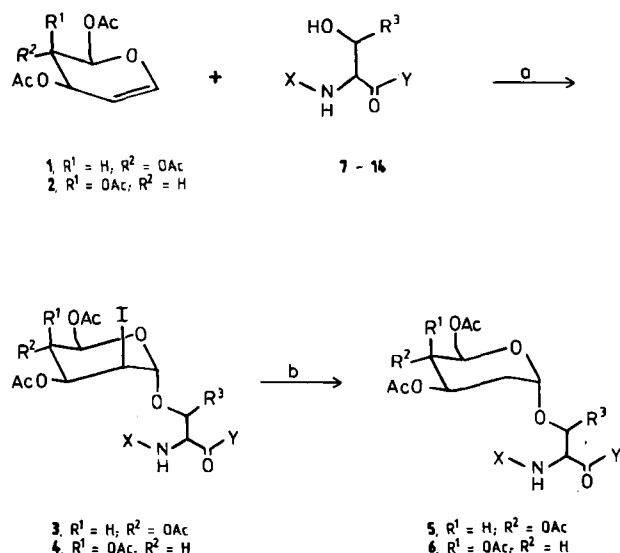
Ein Großteil der in lebenden Organismen gefundenen Proteine liegen als Glycokongugate vor, deren Strukturbestimmung, Funktionsaufklärung^[1-3] und Synthese^[4-6] auch heute noch eine Herausforderung sind. Eine Hauptschwierigkeit ist die stereoselektive Verknüpfung des Peptides mit dem Kohlenhydrat. Glycopeptide wurden bisher fast ausschließlich durch eine modifizierte Königs-Knorr-Glycosidierung von geschützten Aminosäuren hergestellt. Anschließend wurden die restlichen Aminosäuren stufenweise nach peptidchemischen Methoden angeknüpft. Bisher gelang es nicht, größere Peptidfragmente in brauchbaren Ausbeuten stereoselektiv zu glycosidieren.

[*] Prof. Dr. H. Kessler, Dipl.-Chem. M. Kottenhahn, Dipl.-Chem. A. Kling
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Dr. C. Kolar
Behring-Werke
Postfach 1140, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Wir berichten hier über die Anwendung des von *Thiem et al.*^[7] zur Darstellung von 2-Desoxyoligosacchariden entwickelten *N*-Iodsuccinimid(NIS)-Verfahrens in der Synthese von glycosidierten Peptiden. Es zeigte sich, daß damit bei praktisch vollständiger Diastereoselektivität selbst Pentapeptide mit guten Ausbeuten direkt umgesetzt werden können.

Das Verfahren besteht aus der Umsetzung von Glycalen wie 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-D-glucal **1** oder -galactal **2** mit den Hydroxygruppen serin- oder threoninhaltiger Peptide unter Zusatz von NIS (Schema 1). Dabei entstehen 2-Desoxy-2-iodglycoside wie **3** bzw. **4**, die durch radikalische Dehalogenierung in die 2-Desoxyglycoside **5** bzw. **6** überführt werden können.



Schema 1. Umsetzung von 1,2-Didehydrokohlenhydraten mit Serin- oder Threoninderivaten nach dem NIS-Verfahren und anschließende Dehalogenierung der Iodglycopeptide. R¹ = H, CH₃; X, Y = Schutzgruppe, Aminosäure- oder Peptidderivat (siehe Tabelle 1). a), b): Arbeitsvorschrift siehe [15] bzw. [17].

Als Anwendung des Verfahrens wurde bisher nur die Synthese von Di- oder Oligosacchariden^[8] und Alkylglycosiden^[9] publiziert. Mit 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-D-galactal **2** wurden bisher nur an C-1 geschützte 2-Desoxyglycoside hergestellt^[10]. Gerade solche Umsetzungen machen die Methode aber interessant, da Galactose häufig in natürlichen Glycopeptiden vorkommt.

Wir haben zunächst die Glycosidierung der in der Glycopeptidchemie gängigen Bausteine^[11] Fmoc-Ser-OBzl und Fmoc-Thr-OBzl mit **1** und **2** geprüft. Weitere Versuche an Modelltripeptiden und einem Pentapeptid sollten neben der Anwendungsbreite auch die Brauchbarkeit mehrerer Schutzgruppenkombinationen aufzeigen^[6]; als *N*-terminaler Schutz dienten die Bausteine Aloc^[12], Pyoc^[13] und Fmoc^[14]. Wie aus den Ausbeuten in Tabelle 1 zu ersehen ist, kann die Verwendung von *N*-terminalem Pyoc- und Aloc-Schutz für dieses Verfahren nicht empfohlen werden, da sie unter den Reaktionsbedingungen nicht inert sind und zu Nebenreaktionen führen.

Erwähnt werden sollen die bei den Peptiden guten Ausbeuten der Umsetzungen mit Galactosederivaten und die hohe α -Diastereoselektivität.

Die so dargestellten Glycopeptide vom Typ **3** und **4**^[15] sind wertvolle Edukte. Zum Beispiel wurden einige von ihnen nach dem bekannten^[16] radikalischen Dehalogenierungsverfahren mit Bu₃SnH/AIBN zu den 2-Desoxyglycosiden vom Typ **5** und **6**^[17] umgesetzt (Tabelle 2; siehe auch Schema 1). Die Konfiguration am anomeren Zentrum bleibt dabei vollständig erhalten.

Von Interesse ist weiterhin der Austausch des Iods durch Azid oder Acetat. Aus dem Azid (erhältlich in der Manno- oder Talokonfiguration durch Umsetzung z. B. der Iodverbindung **3a** mit NaN₃/(NH₄)₂Ce(NO₃)₄ in bisher 40% Ausbeute^[18]) sind durch Reduktion und Acetylierung die 2-Acetamido-2-desoxyglycoside zugänglich.

Die Deblockierung der glycosidierten Aminosäuren und Peptide durch gängige Verfahren^[19] bereitete keine Schwierigkeiten.

Das hier beschriebene Verfahren eignet sich somit aufgrund seiner Diastereoselektivität, seiner hohen Ausbeuten und seiner Anwendungsbreite hervorragend für die direkte Synthese von Glycopeptiden mit variablen Funktionen an C-2 des Kohlenhydrats. Die entstehenden nicht-natürli-

Tabelle 2. 2-Desoxyglycopeptide vom Typ **5** und **6** durch radikalische Deiodierung mit Bu₃SnH [17]. TAD-glu = 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy- α -D-glucopyranosyl; TAD-gal = 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy- α -D-galactosyl.

Edukt	Produkt [a]	Ausb. [%]
3a	Fmoc-Ser(TAD-glu)-OBzl	5a 91
4a	Fmoc-Ser(TAD-gal)-OBzl	6a 84
3b	Z-Pro-Ser(TAD-glu)-Ala-OBzl	5b 82
4d	Z-Pro-Ser(TAD-gal)-Ala-OBzl	6d 92
3d	Z-Pro-Thr(TAD-glu)-Ala-OBzl	5d 86

[a] Die Reinheit der synthetisierten Verbindungen wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie durch FAB-Massenspektrometrie geprüft.

Tabelle 1. 2-Desoxy-2-iodglycopeptide vom Typ **3** und **4** nach dem NIS-Verfahren [15]. TADI-man = 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-iod- α -D-mannopyranosyl; TADI-tal = 3,4,6-Tri-*O*-acetyl-2-desoxy-2-iod- α -D-talopyranosyl.

Kohlenhydrat	Aminosäure/Peptid [a]	Produkt [b]	Ausb. [%]
1	Fmoc-Ser-OBzl	7 Fmoc-Ser(TADI-man)-OBzl	3a 98
2	Fmoc-Ser-OBzl	7 Fmoc-Ser(TADI-tal)-OBzl	4a 70
2	Aloc-Ser-OBzl	8 Aloc-Ser(TADI-tal)-OBzl	4b 41
2	Fmoc-Thr-OBzl	9 Fmoc-Thr(TADI-tal)-OBzl	4c 78
1	Z-Pro-Ser-Ala-OBzl	10 Z-Pro-Ser(TADI-man)-Ala-OBzl	3b quant.
2	Z-Pro-Ser-Ala-OBzl	10 Z-Pro-Ser(TADI-tal)-Ala-OBzl	4d 79
1	Pyoc-Pro-Ser-Ala-OBzl	11 Pyoc-Pro-Ser(TADI-man)-Ala-OBzl	3c 31
2	Fmoc-Pro-Ser-Ala-OBzl	12 Fmoc-Pro-Ser(TADI-tal)-Ala-OBzl	4e 91
1	Z-Pro-Thr-Ala-OBzl	13 Z-Pro-Thr(TADI-man)-Ala-OBzl	3d 86
2	Z-Pro-Thr-Ala-OBzl	13 Z-Pro-Thr(TADI-tal)-Ala-OBzl	4f 85
1	Boc-Gly-Phe-Leu-Ser-Gly-OMe	14 Boc-Gly-Phe-Leu-Ser(TADI-man)-Gly-OMe	3e > 50

[a] Fmoc = 9-Fluorenylmethoxycarbonyl, Aloc = Allyloxycarbonyl, Pyoc = 2-(2-Pyridyl)ethoxycarbonyl. [b] Die Reinheit der synthetisierten Verbindungen wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie durch FAB-Massenspektrometrie geprüft. Das Auftreten von β -Verbindungen konnte innerhalb der Nachweisgrenze (> 97%) nicht beobachtet werden.

chen 2-Desoxyglycopeptide interessieren als potentielle Glycosidase-Inhibitoren und zur Verbesserung der pharmakokinetischen Eigenschaften von Peptiden.

Eingegangen am 23. April,
ergänzte Fassung am 5. Juni 1987 [Z 2219]

- [1] J. Montreuil in A. Neuberger, L. L. M. van Deenen (Hrsg.): *Comprehensive Biochemistry*, Vol. 19B, Part II, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 1-187.
- [2] N. Sharon, H. Lis, *Chem. Eng. News* 59 (1981), Nr. 13, S. 21.
- [3] J. Montreuil, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 37 (1980) 157.
- [4] H. Paulsen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 155.
- [5] R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 212.
- [6] H. Kunz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 294.
- [7] J. Thiem, H. K. Schwentner, J. Schwentner, *Synthesis* 1978, 696.
- [8] Beispiel: J. Thiem, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 6.
- [9] Beispiel: J. Thiem, S. Köpper, J. Schwentner, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 2135.
- [10] J. Thiem, B. Meyer, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3067.
- [11] H. Paulsen, M. Schultz, *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 1435.
- [12] H. Kunz, C. Unverzagt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 436.
- [13] H. Kunz, R. Barthels, *Angew. Chem.* 95 (1983) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 783.
- [14] H. Kunz, P. Schultheiß-Reismann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 62; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 39.
- [15] *Arbeitsvorschrift* für 3 und 4: Das 3,4,6-Tri-O-geschützte Glycal 1 oder 2 wird in wasserfreiem CH_3CN oder wasserfreiem $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ unter Schutzgas gelöst. Nach der Zugabe von einem halben bis einem Äquivalent der C- und N-terminal geschützten Aminosäure oder des C- und N-terminal geschützten Peptides wird bei 0°C unter Rühren und Schutzgas N-Iodosuccinimid (aus CCl_4 frisch umkristallisiert und getrocknet) zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und rührt, bis dünnsschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar ist. Zur Aufarbeitung nimmt man in CHCl_3 auf, wäscht mit 10proz. Natriumthiosulfatlösung und mit Eiswasser und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Nach dem Einengen wird an Kieselgel chromatographiert.
- [16] K. Tatsuta, K. Fujimoto, M. Kinoshita, *Carbohydr. Res.* 54 (1977) 85.
- [17] *Arbeitsvorschrift* für 5 und 6: Die nach [15] erhaltenen Verbindungen 3 und 4 werden in wasserfreiem Benzol gelöst und unter Schutzgas und Rühren nacheinander mit katalytischen Anteilen Azoisobutyronitril (AIBN) und 1.2 Äquivalenten Tributylzinnhydrid versetzt. Man rührt bei 30-40°C unter Schutzgas, bis dünnsschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar ist. Anschließend wird im Vakuum eingengt und an Kieselgel chromatographiert.
- [18] M. Kottenhahn, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1986.
- [19] H. Kunz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 11.

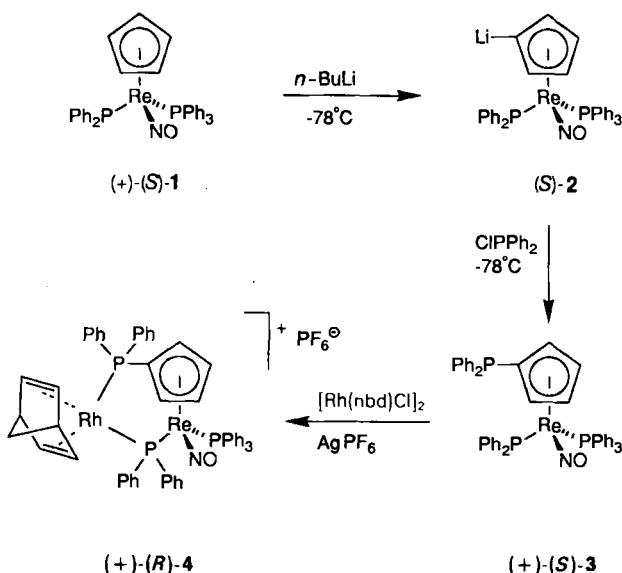
Ein neuartiger heterodinuclearer Katalysator für die asymmetrische Hydrierung – ein Bisphosphido-Ligand mit einem stereogenen Rheniumzentrum**

Von Bill D. Zwick, Atta M. Arif, Alan T. Patton und John A. Gladysz*

In den letzten zehn Jahren sind viele pseudo-tetraedrische, optisch aktive Komplexe mit stereogenen Metallzentren zugänglich geworden^[1], so daß es überrascht, daß über ihre Verwendung als Katalysatoren nur sehr wenig berichtet wurde. Im gleichen Zeitraum konnte gezeigt werden, daß Phosphido-Komplexe L_nMPR_2 hervorragende Edukte für die Synthese PR_2 -verbrückter zweikerniger Komplexe sind^[2] und daß Bisphosphido-Chelatkomplexe von Rhodium(I) mit stereogenen C-Atomen im Gerüst des Bisphos-

phido-Liganden sehr gute Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung sind^[3]. Wir beschreiben hier – sozusagen unter Verknüpfung dieser bisher unabhängigen Arbeitsgebiete – Synthese und Eigenschaften eines neuartigen asymmetrischen Rhodium(I)-Hydrierkatalysators, bei dem ein chiraler Bis(diphenylphosphido)-Ligand ein stereogenes Rheniumzentrum im Gerüst enthält^[4]. Dieser strukturell einzigartige Katalysator eignet sich zur enantioselektiven Hydrierung von Enamiden, wobei Enantiomerenüberschüsse erreicht werden, die im Bereich der besten mit Rhodium(I)-Systemen erhaltenen liegen.

Der optisch aktive Diphenylphosphidorhenium-Komplex (+)-(S)-1 ($[\alpha]_{589}^{22} = 220$)^[5] wurde aus dem Tosylat (–)-(S)-[($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_2)(\text{OTs})$]^[6] – wie für das Racemat beschrieben^[7] – durch HPPH_2 -Substitution und Deprotonierung in 89–96% Ausbeute (99% ee) dargestellt. (+)-(S)-1 reagiert mit $n\text{BuLi}$ (1.1 Äquiv., THF, –78°C) zu dem bei 25°C tagelang stabilen Komplex (S)-2, dessen Reaktivität und ^{31}P -NMR-Spektrum^[8] mit der Formel in Einklang stehen. Die anschließende Addition von ClPPH_2 (1.0 Äquiv., –78°C) ergab den Phosphidocyclopentadienyl-Komplex (+)-(S)-3 (68–89%, $[\alpha]_{589}^{22} = 216$)^[5] als THF- oder Benzol-Addukt. Die Struktur von (+)-(S)-3 läßt sich aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, die das für $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{X}$ -Liganden charakteristische Signalmuster zeigen, sowie aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum ableiten^[8]. Die Umsetzung von (+)-(S)-3 mit $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{AgPF}_6$ (1.0:0.5:1.1, THF)^[5,9] führte schließlich zu dem heterodinuclearen Komplex (+)-(R)-4 (88%, $[\alpha]_{589}^{22} = 48$), der als THF-Addukt isoliert wurde. Die Struktur von (+)-(R)-4 ergibt sich aus den spektroskopischen Daten; so zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum große J_{PRh} -Werte für beide Phosphido-P-Atome^[9]. Das Racemat (\pm)-4 wurde über eine analoge Reaktionsfolge dargestellt (92% aus (\pm)-3).



Der Komplex (+)-(R)-4 katalysiert effizient die asymmetrische Hydrierung von Enamid-Vorstufen zu α -Aminosäuren und Estern (1 atm H_2 , Raumtemperatur)^[10]. Dabei liegen die nicht optimierten Turnover-Zahlen zwischen 300 und 100/h (siehe Schema 1).

Bisher konnten wir nur vom solvatisierten Racemat (\pm)-4·(CHCl_3)₂ für eine Röntgenstrukturanalyse^[11] geeignete Kristalle erhalten (dunkelrote Prismen aus CHCl_3 /Hexan). Dessen Struktur (Abb. 1) ist durch einen fünfgliedrigen Chelatring, der eine verzerrte „Briefumschlag“-Konformation hat^[12], charakterisiert; das Re- und das *ipso*-Cyclo-

[*] Prof. Dr. J. A. Gladysz, B. D. Zwick, Dr. A. M. Arif, A. T. Patton
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert.