

$[(C_5H_5)Ir(C_2H_4)(C_2H_3)H]$ ^[3a]. Das Produkt der Bestrahlung von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(C_2\text{D}_4)]$ $[\text{D}_4]4\text{a}$ in einer Argon-Matrix ($220 < \lambda < 360 \text{ nm}$), $[\text{D}_4]7\text{a}$, zeigt keine OsH-Valenzschwingung bei 2060 cm^{-1} und außerdem veränderte Bandenlagen im Bereich unterhalb 1600 cm^{-1} ^[8]. Das Fehlen einer für freies $C_2\text{D}_4$ charakteristischen Bande bei 722 cm^{-1} beweist, daß bei der Bestrahlung von $[\text{D}_4]4\text{a}$ keine Dissoziation der Os- $C_2\text{D}_4$ -Bindung eingetreten ist. Aufgrund der Ergebnisse analoger Experimente mit 4b und $[(C_6H_6)\text{Os}(\text{CO})(C_2\text{D}_4)]$ ist die Möglichkeit, daß bei der Photolyse von 4a Osmium nicht in eine Ethen-, sondern in eine Methyl-C-H-Bindung inseriert wird, auszuschließen^[8].

Bei der Bestrahlung ($\lambda > 290 \text{ nm}$) von 4a in Lösung ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -85°C) entsteht ebenfalls 7a ^[9]. Die Verbindung ist, wie aufgrund der Eigenschaften der kürzlich beschriebenen Hydrido(vinyl)iridium-, -rhenium- und -eisen-Komplexe zu erwarten^[3a, 10-12], bei Raumtemperatur stabil und lagert in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ erst beim Erwärmen auf 80°C in 4a um. Die Photolyse von 4a unter $C_2\text{D}_4$ (3 bar) und von $[\text{D}_4]4\text{a}$ unter $C_2\text{H}_4$ (3 bar), durchgeführt jeweils in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -75°C , ergibt stets nur das entsprechende Isomer der Ausgangsverbindung (7a bzw. $[\text{D}_4]7\text{a}$). Da kein $C_2\text{H}_4/C_2\text{D}_4$ -Austausch nachweisbar ist, muß man annehmen, daß die C-H-Aktivierung entweder streng *intramolekular* oder in einem Lösungsmittel-Käfig erfolgt. Vorläufige Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei der Photolyse von 1 oder 3 in Toluol-Lösung bei -85°C eine *intermolekulare* C-H-Aktivierung unter Bildung von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(C_6H_4\text{Me})\text{H}]$ stattfindet.

Ein eingegangen am 10. August 1989 [Z 3490]

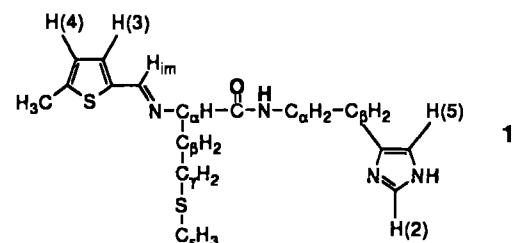
- [1] a) A. J. Rest, I. Whitwell, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1181; b) P. E. Bloyce, A. J. Rest, I. Whitwell, W. A. G. Graham, R. Holmes-Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 846; c) P. E. Bloyce, A. J. Rest, I. Whitwell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, im Druck.
- [2] a) D. M. Haddleton, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) C21; b) D. M. Haddleton, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1810.
- [3] a) D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1734; b) S. T. Belt, S. B. Duckett, D. M. Haddleton, R. N. Perutz, *Organometallics* 8 (1989) 748.
- [4] S. T. Belt, F.-W. Grevels, W. Klotzbücher, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [5] Von Verbindungen des Typs $[(\text{Aren})\text{M}(\text{CO})_2]$ sind bekannt: a) $[(C_6\text{Me}_6)\text{Fe}(\text{CO})_2]$: S. R. Weber, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 45; b) $[(C_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})_2]$: K. Roder, H. Werner, *Chem. Ber.* 122 (1989) 833.
- [6] a) S. Stahl, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg 1987; b) H. Werner, S. Stahl, unveröffentlicht.
- [7] 1: Gelber Feststoff. MS (70 eV): m/z 368 (57%; M^+). IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$: 1978, 1907 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $C_6\text{D}_6$): δ = 4.82 (s; $C_6H_3\text{Me}_3$), 1.90 (s; $C_6H_3\text{Me}_3$). - 2: Blälgelber Feststoff. MS (70 eV): m/z 356 (5%; M^+). IR (Hexan): $\nu(\text{OsH})$: 2060, $\nu(\text{CO})$: 1951 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $C_6\text{D}_6$): δ = 4.50 (s; $C_6H_3\text{Me}_3$), 1.91 (s; $C_6H_3\text{Me}_3$), 0.90 (s; OsCH_3), - 10.19 (s, OsH). - 3: Farbloser Feststoff. MS (70 eV): m/z 342 (28%; M^+). IR ($C_6\text{H}_5$): $\nu(\text{OsH})$: 2060, $\nu(\text{CO})$: 1935 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $C_6\text{D}_6$): δ = 4.83 (s; $C_6H_3\text{Me}_3$), 2.11 (s; $C_6H_3\text{Me}_3$), - 11.03 (s; OsH_2). - 4a: Hellgelber Feststoff. MS (70 eV): m/z 368 (62%; M^+). IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$: 1922 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $C_6\text{D}_6$): δ = 4.59 (s; $C_6H_3\text{Me}_3$), 1.94 (s; $C_6H_3\text{Me}_3$), 2.22 (m; 2H; $C_2\text{H}_4$), 1.53 (m; 2H; $C_2\text{H}_4$). - Korrekte C,H,Os-Analysen für 1-4.

- [8] IR-Banden in Ar-Matrix [cm^{-1}]: 1: $\nu(\text{CO})$: 1989, 1986, 1919, 1917. - 4a: $\nu(\text{CO})$: 1941, 1937, 1934. - 4b: $\nu(\text{CO})$: 1943, 1940. - 7a: $\nu(\text{OsH})$: 2061, 2057; $\nu(\text{CO})$: 1979, 1974; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1565; $\delta(\text{=CH}_2)$: 1374, 1372; $\delta(\text{=CH})$: 1257. - $[\text{D}_4]7\text{a}$: $\nu(\text{CO})$: 1979, 1974; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1512; $\nu(\text{OsD})$: 1493; $\delta(\text{=CD}_2)$: 1044, 1043; $\delta(\text{=CD})$: 990. - 7b: $\nu(\text{OsH})$: 2072, 2060; $\nu(\text{CO})$: 1990, 1987; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1567; $\delta(\text{=CH}_2)$: 1376; $\delta(\text{=CH})$: 1256. - $[\text{D}_4]7\text{b}$: $\nu(\text{CO})$: 1987; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1507; $\nu(\text{OsD})$: 1481, 1474; $\delta(\text{=CD}_2)$: 1044; $\delta(\text{=CD})$: 989. (Die $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{OsD})$ -Schwingungen der deuterierten Verbindungen mischen wahrscheinlich stark.)
- [9] IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$: 1960 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): δ = 7.90 (ddd, $J = 17.8, 10.7, 1.2 \text{ Hz}$; CHCH_2), 6.79 (dd, $J = 10.7, 3.7 \text{ Hz}$; CHCH_2), 5.89 (dd, $J = 17.8, 3.7 \text{ Hz}$; CHCH_2), 4.53 (s; $C_6H_3\text{Me}_3$), 1.92 (s; $C_6H_3\text{Me}_3$), - 10.42 (s; OsH).
- [10] P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4581; *ibid.* 110 (1988) 5732.
- [11] T. T. Wenzel, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4856.
- [12] M. V. Baker, L. D. Field, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7433, 7436.

Ein chirales Ag^1 -Koordinationspolymer mit einem mehrzähnigen chiralen Liganden; Struktur des 1:1-Komplexes von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ und $N\text{-}[N\text{-}(5\text{-Methylthienyliden})\text{-L-methionyl}]histamin$ im Kristall **

Von *Johan F. Modder, Gerard van Koten**, *Kees Vrieze* und *Anthony L. Spek*

Da chirale Komplexe auf vielen Gebieten der Chemie eine wichtige Rolle spielen^[1, 2], sind Entwurf und Synthese chiraler mehrzähniger Liganden, die durch Koordination an ein Metallzentrum selektiv zu einem einzigen Stereoisomer eines Komplexes führen, eine besondere Herausforderung. In Anlehnung an Untersuchungen von Modellverbindungen für die chromophore Einheit von Kupferproteinen^[3] haben wir kürzlich das Koordinationsverhalten des chiralen mehrzähnigen Liganden $N\text{-}[N\text{-}(5\text{-Methylthienyliden})\text{-L-methionyl}]histamin$ 1 gegenüber den Metall-Ionen Ag^1 und Cu^1 untersucht. In 1 sind drei koordinationsfähige Gruppen an dasselbe stereogene Kohlenstoffzentrum gebunden: eine



Thioethergruppe und ein Imidazolring (beides einzähnige Liganden) mit S- bzw. N-Donoratom sowie eine konjugierte Thiophenmethanimin-Einheit als potentiell zweizähniger

- [*] Prof. Dr. G. van Koten [*], J. F. Modder, Prof. Dr. K. Vrieze Anorganisch Chemisch Laboratorium, Universiteit van Amsterdam Nieuwe Achtergracht 166, NL-1018 WV Amsterdam (Niederlande)
- Dr. A. L. Spek Vakgroep Algemene Chemie, Afdeling Kristal- en Structuurchemie, Universiteit van Utrecht Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

- [+] Neue Adresse: Organisch Chemisch Laboratorium, Universiteit van Utrecht Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

- [**] Diese Arbeit wurde von der Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) und der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) gefördert. Wir danken Dr. C. J. Elsevier für seine Anregungen, A. J. M. Duisenberg für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes und Dr. D. M. Grove für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

N,S-Donor. Untersuchungen an Kalottenmodellen (CPK) deuten an, daß 1, falls es gefaltet vorliegt, ähnlich wie die Blauen Kupferproteine^[4] einen Hohlraum mit einem N,N',S,S'-Donorsystem hat, das für die Koordination eines einzelnen Metallatoms zur Verfügung stünde.

Die Reaktion von 1 mit AgO_3SCF_3 im Verhältnis 1:1 liefert ein Produkt, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[5] sich deutlich von dem des freien Liganden unterscheidet. So sind die Protonensignale der Iminfunktion ($\Delta\delta = 0.22$), der Methionin-Methylgruppe (0.18) und des Imidazolrings (H2 0.28, H5 0.21) tieffeldverschoben; darüber hinaus erscheint das $\text{C}_\alpha\text{H}_2\text{-C}_\beta\text{H}_2$ -Signalmuster des Histaminrests nicht als A_2X_2 -Spinsystem wie im freien Liganden, sondern als ABX_2 -Spinsystem^[6]. Aus diesen Daten geht hervor, daß das Imin-Stickstoffatom und das Methionin-Schwefelatom sowie mindestens eines der Imidazol-Stickstoffatome koordiniert vorliegen und daß die aliphatische Seitenkette des Histamins räumlich fixiert ist.

Eine Röntgenstrukturanalyse^[7] zeigt, daß im kristallinen Produkt keine diskreten einkernigen Einheiten vorliegen, sondern ein faszinierendes chirales Polymer (Abb. 1), in wel-

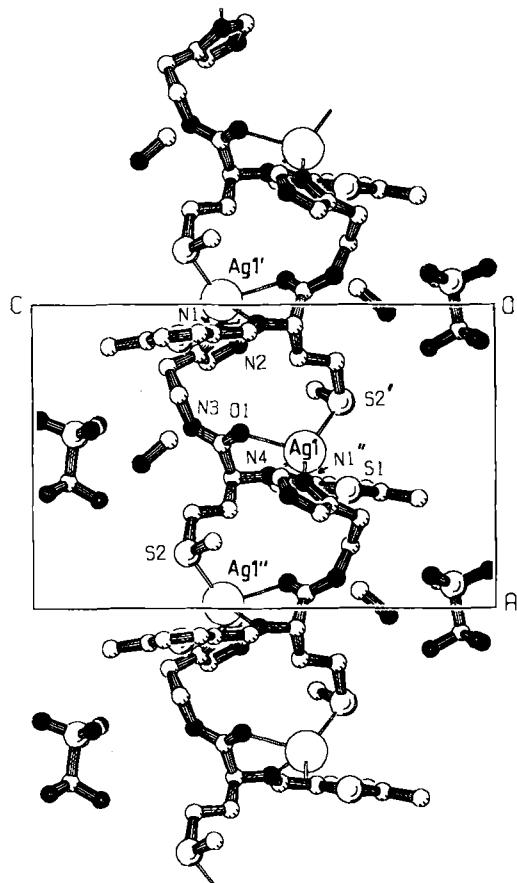


Abb. 1. Projektion eines Ausschnitts der Struktur des polymeren 1:1-Komplexes aus AgO_3SCF_3 und 1 entlang der b -Achse. Durch die Schraubenachse bedingte Symmetrieeoperationen sind mit ' ($= -1/2 + x, 1/2 - y, 1 - z$) und mit '' ($= 1/2 + x, 1/2 - y, 1 - z$) gekennzeichnet.

chcm jedes Ligandmolekül an drei Silber-Ionen gebunden ist; dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß eine gefaltete Struktur, bei der ein Ligand an ein einzelnes Metall-Ion koordiniert ist, energetisch ungünstiger ist^[8]. Die Verdrillung des Koordinationspolymers, die zu einem einzigen Stereoisomer mit einer Δ -Helix führt^[9], röhrt anscheinend von nur einem stereogenen Zentrum her – dem C_α -Atom von L-Methionin.

Darüber hinaus enthält die Verbindung Methanol, das als Acceptor für das Amid-Wasserstoffatom des Liganden und als Donor für ein Sauerstoffatom eines O_3SCF_3 -Anions fungiert. Das stickstoffgebundene Imidazol-H bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem weiteren Sauerstoffatom von O_3SCF_3 . Entsprechend den Erwartungen ist das O_3SCF_3 -Anion nicht an das Ag-Kation koordiniert.

Jedes Ag^1 -Zentrum (Abb. 2) liegt nahezu exakt in der Ebene der Methionin-S2', Imin-N4- und Imidazol-N1''-

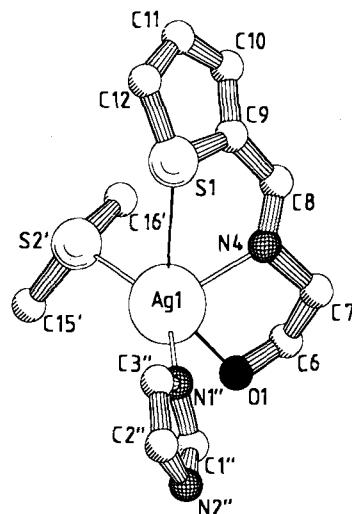


Abb. 2. Koordinationsgeometrie des Ag-Ions im Komplex aus AgO_3SCF_3 und 1. Ausgewählte Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Ag1-S2'} 2.509(2)$, $\text{Ag1-N1''} 2.219(4)$, $\text{Ag1-N4} 2.378(5)$, $\text{Ag1-O1} 2.568(4)$, $\text{Ag1-S1} 3.081(2)$; $\text{S2'-Ag1-N1''} 137.3(1)$, $\text{S2'-Ag1-N4} 106.7(1)$, $\text{N1''-Ag1-N4} 115.3(2)$, $\text{O1-Ag1-S2'} 110.6(1)$, $\text{O1-Ag1-N1''} 91.6(2)$, $\text{O1-Ag1-N4} 69.8(2)$.

Atome, an die es fest gebunden ist. Das Amid-O1-Atom ist oberhalb dieser Ebene angeordnet, aber nicht genau über dem Ag-Ion, was auf die Starrheit des Liganden zurückzuführen ist. Der Abstand von O1 zum Metall (2.568(4) \AA) spricht für eine schwache Bindung. Das Thiophen-S1-Atom befindet sich auf der anderen Seite der Ebene; allerdings ist der Ag-S1-Abstand mit 3.081(2) \AA zu lang für eine Bindung^[10]. Eine Fernwechselwirkung zwischen dem Thiophen-Schwefelatom und dem Silber-Kation war aufgrund der Röntgenstrukturdaten eines Ag^1 -Komplexes mit ausschließlich Thiophenmethanimin-haltigen Liganden^[13] erwartet worden.

Das Ag^1 -Ion kann am besten als trigonal-planar N,N',S -koordiniertes, sp^2 -hybridisiertes Ion beschrieben werden, welches über eine Dipol-Kation-Wechselwirkung das Amid-O1-Atom und – in geringerem Ausmaß – das Thiophen-S1-Atom bindet. Jedes Ag^1 -Zentrum in der sp^2 -Ebene ist, wenn man in Richtung der S1-O1-Achse blickt, *R*-konfiguriert.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung sind in Einklang mit einer Struktur des Komplexes in Lösung, in der das Ag^1 -Zentrum ähnlich wie im Festkörper koordiniert ist; über den Assoziationsgrad ist bisher nichts bekannt.

Die Koordination des Metalls in diesem neuen Komplex könnte das Verständnis der Struktur und der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Cu-N₂S₂-Chromophore in den Blauen oder Typ-I-Kupferproteinen erleichtern^[4]. In dieser Hinsicht relevant sind die M^1 -Thioether-S-, die M^1 -Imidazol-N-Bindung^[11, 12] und vielleicht auch die M^1 -Amid-O-Fernwechselwirkung^[12a].

Aus unseren Ergebnissen geht klar hervor, daß 1 nicht in einer gefalteten Form an nur ein Ag^1 -Zentrum koordiniert

ist. Der Ligand ist im Gegenteil maßgeschneidert, um drei Silber-Ionen zu komplexieren, und als Konsequenz dieser Koordination entsteht ein einheitlich chirales Polymer. Eine offenbar durch ein einziges stereogenes Kohlenstoffzentrum induzierte hoch enantioselektive Polymerisation war unseres Wissens bisher nicht bekannt. Momentan untersuchen wir die Bedeutung der ^{109}Ag -NMR-Verschiebung dieses 1:1-Komplexes aus AgO_3SCF_3 und 1 ($\delta = 581$)^[13]. Ferner planen wir, den entsprechenden Cu^1 -Komplex zu synthetisieren sowie im Ligandsystem (mit dem Ziel der Synthese eines reinen N_2S_2 -koordinierten Metallzentrums) die Thiopheneinheit durch einen Schwefeldonor mit besseren Koordinationseigenschaften zu ersetzen.

Experimentelles

1: Zum Schutz der Aminogruppe wird L-Methionin (H-Met-OH) vollständig in Boc-Met-OH überführt (295 K, kommerzielles 2-*tert*-Butoxycarbonyloxyimino-2-phenylacetonitril) und danach zur Aktivierung der Säurefunktion in den Succinimidester umgewandelt (273 K, Dicyclohexylcarbodiimid). Anschließend wird die Histamineinheit (Histam) über eine Amidbindung angeknüpft. Die Entfernung der Aminoschutzgruppe mit Trifluoressigsäure (TFA) liefert das Salz H-Met-Histam·2TFA. Das daraus *in situ* freigesetzte Amin wird mit 5-Methyl-2-thiophencarbaldehyd in der Siedehitze in Ethylacetat über mehr als 3 Äquivalente Na_2CO_3 kondensiert. Gesamtausbeute: 40%; zufriedenstellende Elementaranalysen[14].

[$\text{Ag}(\text{I})_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$: Lösungen von 0.89 g (2.5 mmol) 1 in 25 mL MeOH und 0.65 g (2.5 mmol) AgO_3SCF_3 in 25 mL Methanol werden unter Lichtauschluß bei Raumtemperatur gemischt. Nach 0.5 h Rühren wird das Solvens entfernt und der feste, farblose Rückstand im Vakuum getrocknet. Zufriedenstellende Elementaranalysen. Kristallisation aus $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ bei 4 °C [7]; Ausbeute 0.92 g (60%).

Eingegangen am 26. Juli 1989 [Z 3467]

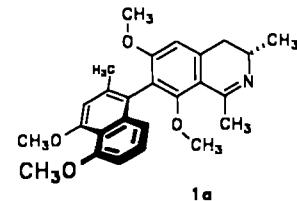
- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89, zit. Lit.
- [2] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1095.
- [3] a) G. C. van Koten, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, E. A. Klop, C. Brevard, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1367; b) G. C. van Koten, G. van Koten, F. Blank, L. C. Taylor, K. Vrieze, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, A. M. M. Schreurs, B. Kojic-Prodic, C. Brevard, *Inorg. Chim. Acta* 98 (1985) 107.
- [4] a) J. A. Fee, *Struct. Bonding (Berlin)* 23 (1975) 1; b) A. E. G. Cass, H. A. O. Hill, *Ciba Found. Symp.* 79 (1980) 71.
- [5] $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CD_3OD , 250 MHz, TMS ext., Raumtemperatur) eines 1:1-Gemisches von AgO_3SCF_3 und 1: $\delta = 2.20$ (m, Met: H_2C_6), 2.24 (s, Met: H_3C_1), 2.50 (s, (5 Me)Th: H_3C_2), 2.57 (m, Met: H_2C_4), 2.91 (t, Histam: H_2C_5), 3.53 (m, Histam: H_6C_1), 3.67 (m, Histam: H_6C_2), 4.18 (t, Met: H_2C_3), 6.89 (d, (5 Me)Th: H4), 7.09 (s, Histam: H5), 7.44 (d, (5 Me)Th: H3), 7.87 (s, Histam: H2), 8.51 (s, (5 Me)Th: H_{im}). Für die Zuordnung wurden COSY- und NOESY-Experimente durchgeführt.
- [6] Theoretisch liegt sowohl im freien als auch im komplexierten Liganden ein ABXY-Spinsystem vor. Beim verwendeten Feld von 5.87 T tritt die Diastereotropie der CH_2 -Protonen jedoch nicht notwendigerweise zu Tage. Der AB-Charakter des Histamin- C_6H_2 -Signalmusters wurde durch Einstrahlen des XY-Virtualtriplets von C_6H_2 bei $\delta = 2.91$ festgestellt.
- [7] Kristalldaten des 1:1-Komplexes aus AgO_3SCF_3 und 1: $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2\text{Ag}]^{10}[\text{O}_3\text{SCF}_3]^0$. CH_4O , orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12$, mit $a = 11.339(1)$, $b = 13.122(1)$, $c = 17.451(1)$ Å, $V = 2596.5(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.636$ g cm⁻³, $F(000) = 1296$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.5$ cm⁻¹, 3369 Reflexe mit $1.2^\circ < \theta < 27.5^\circ$ wurden an einem blockförmigen, elfenbeinfarbenen Kristall ($0.42 \times 0.42 \times 0.48$ mm) bei 100 K mit einem Enraf-Nonius-CAD4 F-Diffraktometer mit Zr-gefilterter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) gemessen. Die Struktur wurde mit Standard-Patterson- und Fourier-Methoden (SHELXS-86) gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX-76) bis $R = 0.037$ [$R_w = 0.043$, $w^{-1} = \sigma^2(F)$, $S = 1.78$, 371 Parameter] für 2827 beobachtete Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$ verfeinert. Wasserstoffatome wurden durch Differenzmethoden lokalisiert und anschließend mit vorgegebenen geometrischen Bedingungen verfeinert (bis auf die H-Atome der Methylgruppen, die an berechneten Positionen eingebracht und konstant gehalten wurden). Im Endstadium ließ sich keine Elektronendichte außerhalb des Bereichs von -0.68 bis 0.75 eÅ⁻³ feststellen. Beide enantiomorphen Strukturen wurden verfeinert; diejenige mit dem kleineren R -Wert wurde aus dem S-gekennzeichneten Liganden 1 erhalten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] Bosnich et al. vermuten ebenfalls, daß ihre Koordinationsverbindungen aus Cu^1 und Cu^{II} und einem vierzähligen Liganden, der alle Bindungstellen der Blauen Kupferproteine enthält, als Konsequenz der Flexibilität des Liganden polymer sein könnten; J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3671.
- [9] Die Helix kann durch Verfolgen der Kette Ag-Imidazol-C₆-C₂-CO-N-C₆-C = N-Ag-Imidazol- usw. erkannt werden (Abb. 1).
- [10] 3.08 Å $>$ 1.59 Å (Kovalenzradius Ag) + 1.02 Å (Kovalenzradius S) + 0.40 Å (normale Toleranz); Radien: Manual Cambridge Crystallographic Data Base.
- [11] a) J. M. Guss, H. C. Freeman, *J. Mol. Biol.* 169 (1983) 521; b) J. M. Guss, P. R. Harrowell, M. Murata, V. A. Norris, H. C. Freeman, *ibid.* 192 (1986) 361.
- [12] a) E. T. Adman, L. H. Jensen, *Isr. J. Chem.* 21 (1981) 8; b) G. E. Norris, B. F. Anderson, E. N. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2784.
- [13] Das ^{109}Ag -NMR-Spektrum (4.66 MHz, 10 mm-Rohr, 0.67 g Komplex in 1.9 mL CD_3OD , Raumtemperatur) wurde direkt gemessen. Die Verschiebung bezieht sich auf externes AgNO_3 (5.9 M in D_2O). Akquisitionszeit 1.64 s, Delayzeit 200 s, 1149 Scans.
- [14] Einzelheiten der Synthese und Röntgenstrukturanalyse von 1: J. F. Modder, G. van Koten, A. L. Spek, *J. Org. Chem.*, im Druck.

Atrop-diastereoselektive Ringöffnung verbrückter, „axial-prostereogener“ Biaryle: Gezielte Synthese des (+)-Ancistrocladisins **

Von Gerhard Bringmann* und Helmut Reuscher

Die Biarylachse^[11] ist zentrales Strukturelement einer großen Fülle von Naturstoffen unterschiedlichster biologischer Aktivität und biosynthetischer Herkunft. Zur gezielten Synthese auch hochgradig gehinderter Biaryle haben wir kürzlich ein neuartiges Konzept erarbeitet, bei dem die beiden Arene über eine Ether- oder eine Ester-artige Hilfsbrücke in einen günstigen gegenseitigen Abstand gebracht und dann *intramolekular* gekuppelt werden^[12]. Diese Methode erlaubte einen ersten synthetischen Zugang zur strukturell interessanten Substanzklasse der Naphthylisochinolin-Alkaloide^[3, 4], z. B. zu Ancistrocladin 1a^[4, 5].



Besonderes stereochemisches Interesse kommt dabei dem optisch aktiven Syntheseintermediat 2 zu. Dieses Lacton enthält zwar schon die Biarylachse, diese ist aber durch die CO-Brücke noch weitestgehend eingeebnet, die Atropisomerisierungsschwelle ist im Vergleich zu der der nicht verbrückten Biaryle 1 und 3 drastisch herabgesetzt. Das Lacton 2 ist dadurch noch *nicht* in Atropisomere aufgespalten, sondern noch „axial-prostereogen“^[4, 5]. Mit externen *O*-Nucleophilen, z. B. mit methanolischer Natronlauge, kann man den

[*] Prof. Dr. G. Bringmann, Dipl.-Chem. H. Reuscher
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Acetogenine Isochinolin-Alkaloide, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau L. Kinzinger für technische Assistenz. – 14. Mitteilung: [5].