

ziert^[14], aber topologisch analoge Transformationen sind bekannt^[12b, c, 17].

Eingegangen am 29. Juni 1990 [Z 4046]

- [1] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3150.
[2] Über die Umsetzung von **1** zu **2a** und schließlich **3a** wurde von uns zum ersten Mal am 6. April 1987 beim 193. ACS National Meeting (5.-10. April 1987), Denver, Colorado, berichtet. Während der Weiterarbeit an diesem Projekt wurde über eine andere Synthese von **2a** und über dessen thermische Umsetzung zu **3a** berichtet, jedoch fehlten die wesentlichen Strukturuntersuchungen sowie mechanistische und photochemische Studien, die hier ausführlich dargelegt werden: M. Iyoda, Y. Kuwatan, T. Yamauchi, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 65.
[3] Alle Verbindungen geben zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten. Zum Beispiel **2a**: farblose Kristalle, $F_p = 192-195^\circ\text{C}$; MS (70 eV): m/z 306 (M^\oplus , 100), 305(86), 191(61); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.19$ (s, 6 H), 6.84 (AA' m, 6 H), 6.92 (BB' m, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.6$, 123.7, 126.4, 147.2; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2930$, 1455, 1210, 1110 cm^{-1} ; UV (Hexan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 268(3.27), 274(3.24) nm. **2b**: MS (70 eV): m/z 312 (M^\oplus , 84), 311(63), 194(72). **3a**: farblose Kristalle, $F_p = 185-186^\circ\text{C}$; MS (70 eV): m/z 306 (M^\oplus , 100), 305(52), 191(55); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.56$ (s, 6 H), 6.77 (AA' m, 6 H), 7.08 (BB' m, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 126.1$, 130.1, 132.5, 136.6; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2990$, 2920, 1460, 1440, 1260, 1085, 800, 740, 650 cm^{-1} ; UV (Hexan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 218(4.43), 268(3.43) nm. **3b**: MS (70 eV): m/z 312 (M^\oplus , 100). **4a**: farblose Kristalle, $F_p = 145-147^\circ\text{C}$; MS (70 eV): m/z 306 (M^\oplus , 70), 305(47), 178(100), 128(75); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.24$ (dd, $J = 5.8$, 5.8 Hz, 1 H), 3.81 (dd, $J = 6.2$, 6.2 Hz, 1 H), 3.87 (dd, $J = 5.3$, 5.3 Hz, 1 H), 4.03 (dd, $J = 5.2$, 5.2 Hz, 1 H), 5.96 (dd, $J = 7.4$, 1 Hz, 1 H), 6.37 (ddd, $J = 10.1$, 6.7 Hz, 1 H), 6.44 (dd, $J = 10.1$, 5.5 Hz, 1 H), 6.48 (ddd, $J = 7.4$, 7.4, 2 Hz, 1 H), 6.70-6.80 (m, 2 H), 6.99 (dd, $J = 7.0$, 7.0, 2, 1 Hz, 1 H), 7.29-7.41 (m, 3 H), 7.55 (b d, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.84 (b d, $J = 7.4$ Hz, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 36.86$, 41.59, 42.61, 46.82, 120.08, 123.09, 123.42, 123.51, 125.70, 126.03, 126.24, 126.53, 127.23, 127.36, 127.65, 128.88, 129.25, 129.72, 133.70, 134.56, 138.01, 138.35, 145.83, 146.15; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3063$, 3028, 2913, 2838, 1482, 1450, 1243, 747 cm^{-1} ; UV (Hexan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 234 sh(3.13), 269(3.12), 305(2.65) nm.
[4] a) B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5670; b) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **98** (1986) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 266.
[5] Kristallgröße 0.19 \times 0.22 \times 0.27 mm^3 , trigonale Laue-Symmetrie, Raumgruppe **R3**, 20-Meßbereich $3^\circ-45^\circ$, $a = 14.9760(18)$, $b = 14.9760(18)$, $c = 6.1680(6)$ \AA , $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.0$, $\gamma = 120.0^\circ$, $V = 1198.0(4)$ \AA^3 , $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.7 \text{ cm}^{-1}$, 1034 bei Raumtemperatur gesammelte Reflexe, von denen 346 beobachtet [$F^2 > 3\sigma(F^2)$], und ohne Absorptionskorrektur benutzt wurden, $R = 0.0395$, $R_w = 0.0556$. Wasserstoffatome wurden idealisierte Positionen zugewiesen. Die idealen Wasserstoffpositionen an den Kohlenstoffatomen im gespannten Cyclohexangerüst wurden über die Restmaxima der Differenz-Fourier-Analyse während der letzten Verfeinerungsschleife bestimmt [18].
[6] G. McMullen, M. Lutterbeck, H. Fritz, H. Prinzbach, C. Krüger, *Isr. J. Chem.* **22** (1982) 19.
[7] Wir stellen die Struktur von **2a** der des hexasilylierten Derivats von **1** gegenüber. Die (geringe) Störung durch die Substituenten beim letzteren kann durch den Vergleich ähnlicher Daten des 4,5-Bis(trimethylsilyl)-1,2-dihydrocyclobutabenzols [K. P. Moder, E. N. Duesler, N. J. Leonard, *Acta Crystallogr. B* **37** (1981) 289] mit denen des 1,2-Dihydrocyclobutabenzols eingeschätzt werden [8].
[8] R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **100** (1988) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 304.
[9] A. Stanger, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4889.
[10] a) W.-D. Braschwitz, T. Otten, C. Rücker, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1348; b) D.-R. Handreck, D. Hunkler, H. Prinzbach, *ibid.* **101** (1989) 1386 bzw. **28** (1989) 1351 zit. Lit.
[11] a) W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselman, H. Hermann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3892; b) W. R. Roth, B. P. Scholz, *ibid.* **114** (1981) 3741.
[12] a) J. F. Liebman, A. Greenberg: *Structure and Reactivity*, VCH Publishers, New York 1988; b) J. J. Gajewski: *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York 1981; c) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978.
[13] a) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7557; b) D. S. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4001; c) F. v. Rantwijk, H. v. Bekkum, *ibid.* **1976**, 3341; d) M. Maas, M. Lutterbeck, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2143; e) B. Zipperer, K.-H. Müller, B. Gallenkamp, R. Hildebrand, M. Fletschinger, D. Burger, M. Pillat, D. Hunkler, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach *Chem. Ber.* **121** (1988) 757.

- [14] a) M. W. Tausch, M. Elian, A. Bucur, E. Cioranescu, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1744; b) H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner, A. Nissen, *ibid.* **104** (1971) 1159.
[15] a) J. J. Gajewski in E. Buncel, C. C. Lee (Hrsg.): *Isotopes in Organic Chemistry. Secondary and Solvent Isotope Effects*, Vol. 7, Elsevier, New York 1987, S. 160-162; b) siehe auch J. J. Gajewski, K. B. Peterson, J. R. Kagel, Y. C. J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9078.
[16] Kristallgröße $0.25 \times 0.30 \times 0.40 \text{ mm}^3$, orthogonale Laue-Symmetrie, Raumgruppe **Pbca**, 20-Meßbereich $3^\circ-45^\circ$, $a = 7.522(2)$, $b = 15.009(3)$, $c = 28.858(7)$ \AA , $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.0$, $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 3257.7(23)$ \AA^3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.25 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.7 \text{ cm}^{-1}$, 2474 bei Raumtemperatur gesammelte Reflexe, von denen 1312 beobachtet [$F^2 > 3\sigma(F^2)$], und ohne Absorptionskorrektur benutzt wurden; $R = 0.104$, $R_w = 0.123$ [18].
[17] G. I. Fray, R. G. Saxton: *The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives*, Cambridge University Press, New York 1978; J. D. Coyle (Hrsg.): *Photochemistry in Organic Synthesis*, The Royal Society of Chemistry, London 1986. Siehe auch: J. J. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 270.
[18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54806, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Struktur einer an zwei Kupfer(I)-Zentren koordinierten Kleeblattknoten-Verbindung **

Von Christiane O. Dietrich-Buchecker, Jean Guilhem, Claudine Pascard* und Jean-Pierre Sauvage*

Obwohl verknotete Formen der DNA relativ verbreitet sind, wie Ergebnisse der Molekularbiologie gezeigt haben^[1, 2], wurden Knoten-Verbindungen in der Chemie bis vor einem Jahr lediglich als hypothetische Objekte diskutiert^[3-5]. Damals wurde über die erste synthetische Knoten-Verbindung mit Kleeblattstruktur berichtet^[6]. Die Synthese dieses topologisch neuen Moleküls wurde durch Nutzung eines doppelten dreidimensionalen Templateffekts möglich. Zwei Molekülketten waren so verschlungen an zwei Kupfer(I)-Zentren koordiniert, daß sich eine Doppelhelix, die Vorstufe eines verknoteten Systems, bildete.

Obwohl massenspektrometrische und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen überzeugende Belege für die Knoten-Topologie des Moleküls lieferten, wobei für die NMR-Untersuchungen vor allem die Chiralität des kleeblattartigen Knotens ein besonderer Vorteil war, war es äußerst wichtig, die Struktur dieses Moleküls durch Röntgenbeugungsanalyse zu bestimmen. Diese Studie bestätigt die letzte Unsicherheit hinsichtlich der Knotenstruktur der synthetisierten Verbindung und liefert interessante Daten über die Feinstruktur und die Konformation. Ferner ergab sich eine spontane Racemattrennung der verknoteten Verbindung, was auf eine künftige Trennung in rechts- und linksgeknotete Enantiomere^[7] hoffen läßt.

Abbildung 1 gibt oben die Strukturformel des Moleküls wieder. Das organische Gerüst wird von einer aus 86 Gliedern bestehenden Molekülkette gebildet, deren Enden unter Bildung eines kleeblattartigen Knotens verknüpft sind. Das

[*] Dr. C. Pascard, Dr. J. Guilhem
Laboratoire de Cristallochimie
Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS
F-91198 Gif-sur-Yvette (Frankreich)
Dr. J.-P. Sauvage, Dr. C. O. Dietrich-Buchecker
Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, UA 422 du CNRS
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
F-67008 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert.

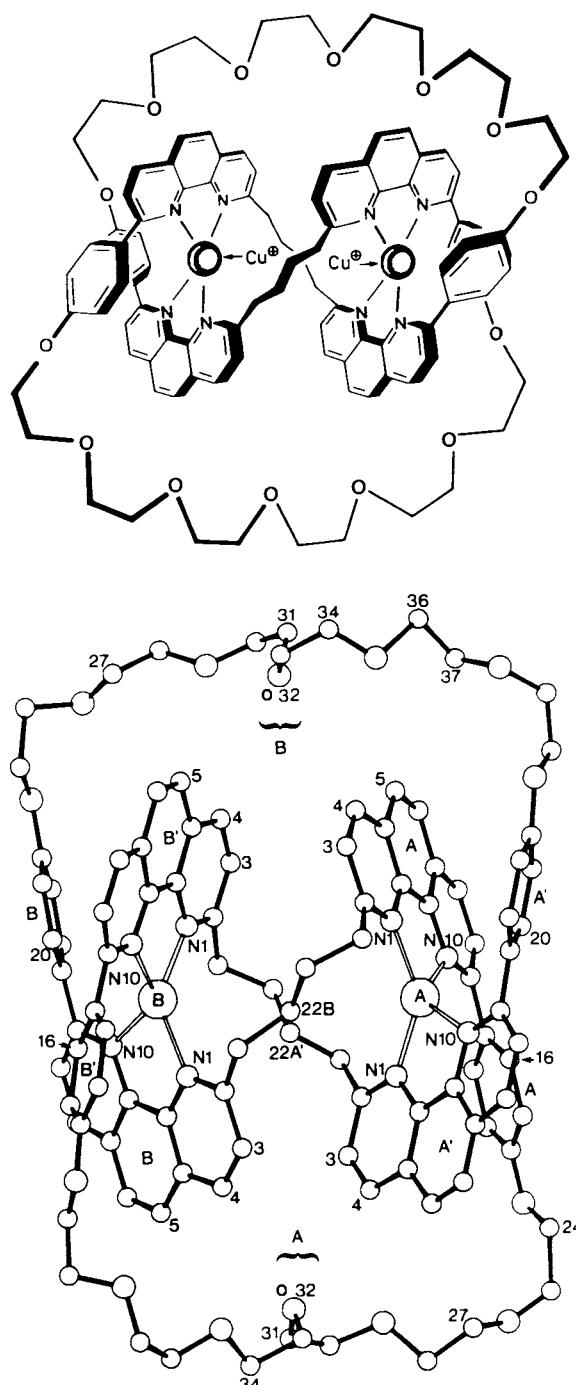


Abb. 1. Strukturformel (oben) und ORTEP der Knoten-Verbindung (unten). Hier wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit bei den Zahlen die Angaben C immer und die Angaben O fast immer weggelassen. Außerdem ist Cu A durch A und Cu B durch B wiedergegeben.

Molekül enthält noch die beiden Kupfer(I)-Zentren, die als Template während der Synthese verwendet wurden.

Die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur zeigt Abbildung 1 unten^[8]. Das Molekül hat effektive D_2 -Symmetrie mit drei zueinander senkrechten pseudowzeizähnigen Achsen, von denen eine die beiden Kupfer-Ionen verbindet, eine durch die Mitte der beiden $(CH_2)_4$ -Brücken und eine durch die zentralen Sauerstoffatome der beiden Polyoxyethylenketten geht. Diese Symmetrie bedeutet zugleich, daß die beiden Komplex-Einheiten um Cu A und Cu B mit ihren jeweiligen 1,10-Phenanthrolinringen (Cu A mit phen A und phen A' und Cu B mit phen B und phen B') übereinanderlie-

gend angeordnet sind: A über B' und A' über B. Ausgehend von phen A verläuft das Molekülband über die $(CH_2)_4$ -Brücke, die phen A mit phen B verbindet, dreht sich mit phen B um Cu B, folgt der langen Polyoxyethylenkette B zurück zu phen A', dreht mit phen A' um Cu A, verläuft entlang der zweiten $(CH_2)_4$ -Brücke zu phen B' und endet der Polyoxyethylenkette A folgend am Ausgangspunkt phen A.

Das Stereobild (Abb. 2) zeigt die Lage der beiden 6.3 Å voneinander entfernten Metall-Ionen innerhalb der Doppelhelix. Die beiden um Cu A und Cu B angeordneten Komplex-

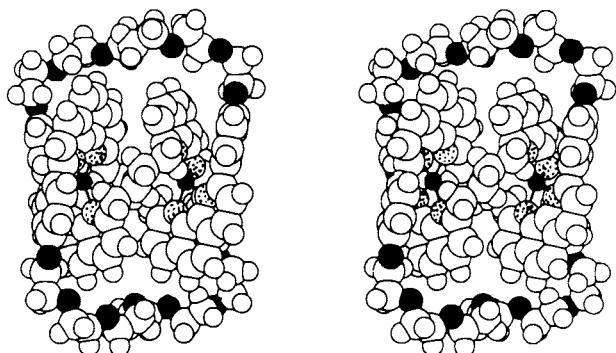


Abb. 2. Stereobild der Knoten-Verbindung.

Einheiten liegen einander mit ähnlichen Koordinationswinkeln (Tabelle 1) gegenüber, wobei die Öffnung zum Zentrum des Knotens den größeren Winkel aufweist (Mittelwert 141°).

Tabelle 1. Strukturdetails um die Cu-Zentren.

Cu A-Umgebung	Cu B-Umgebung		
<i>Abstände [Å]</i>			
Cu-N1A	2.00(3)	Cu-N1B	2.08(2)
Cu-N10A	2.14(2)	Cu-N10B	2.06(3)
Cu-N1A'	1.95(2)	Cu-N1B'	2.11(2)
Cu-N10A'	2.11(2)	Cu-N10B'	2.13(3)
<i>Winkel [°] ($\sigma \approx 1^\circ$)</i>			
N1A-Cu-N10A	83	N1B-Cu-N10B	80
N1A'-Cu-N10A'	83	N1B'-Cu-N10B'	79
N10A-Cu-N10A'	128	N10B-Cu-N10B'	135
N10A-Cu-N1A'	113	N10B-Cu-N1B'	112
N1A-Cu-N10A'	114	N1B-Cu-N10B'	120
N1A-Cu-N1A'	143	N1B-Cu-N1B'	140

Die Molekülform des verknüpften Komplexes kann mit derjenigen eines chemisch verwandten Dikupfer(I)-[3]-catenats^[9, 10] verglichen werden. Dieses besteht aus zwei peripheren 30gliedrigen Ringen, die einzeln mit einem gemeinsamen zentralen 44gliedrigen Ring verschlungen sind. In diesem [3]-Catenat ist der Cu-Cu-Abstand deutlich länger als in der Knoten-Verbindung (8.0 Å gegenüber 6.3 Å), obwohl die π -Stapelung im [3]-Catenat besser ist (vgl. Tabelle 2). Während im [3]-Catenat die übereinanderliegenden Phenanthrolinringe ungefähr parallel liegen (Diederwinkel 7°), sind sie in der Knoten-Verbindung deutlich mit den spitzen Enden zueinander geneigt (24° und 20°); der mittlere Abstand zwischen H3 und H4 jedes Phenanthrolinpaars (A-B' und A'-B) beträgt 3.5 Å. Dagegen ist die Koordinationsphäre jedes Kupfer(I)-Ions in der Knoten-Verbindung gegenüber der im [3]-Catenat nur wenig verzerrt.

Tabelle 2. Wichtige Diederwinkel [°] zwischen aromatischen Ringen.

	Phenyl A	phen A'	Phenyl A'	phen B	Phenyl B	phen B'	Phenyl B'
phen A	43	64	29	60	19	24	45
Phenyl A		25	37	16	26	52	23
phen A'			43	20	46	60	22
Phenyl A'				50	20	18	22
phen B					42	67	32
Phenyl B						28	38
phen B'							39

Innerhalb der Komplex-Einheiten der Knoten-Verbindung betragen die Diederwinkel zwischen den beiden Phenanthrolinringen 64 bzw. 67°; dies spiegelt die starke Verzerrung des Koordinationspolyeders aus der Tetraedergeometrie wider. Jeder Phenylring bildet darüber hinaus mit der an ihn gebundenen Phenanthrolin-Einheit einen Diederwinkel von annähernd 42°.

Alle Sauerstoffatome der Polyoxyethylenketten weisen nach innen, so daß das Molekül eine rechteckige, hydrophobe äußere Gestalt hat. Die Ketten sind eigentlich etwas zu lang, wie die gefalteten Teilstücke um die zentralen Sauerstoffatome O32A und O32B zeigen.

Die Zentren der kurzen $(CH_2)_4$ -Brücken liegen sehr nahe beieinander mit geringen Abständen zwischen den Wasserstoffatomen der Methylenkohlenstoffatome C22B und C22A'. Viele andere kurze Abstände bestehen insbesondere zwischen den Wasserstoffatomen der Hexaethylenoxyketten und der aromatischen Gruppen. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Röntgenstrukturanalyse ergab des weiteren, daß die chirale Dikupfer(I)-Knotenverbindung als Konglomerat der

Tabelle 3. Kürzeste intramolekulare H-H-Abstände [Å] ($\sigma \approx 0.1$ Å).

Zwischen übereinanderliegenden Phenanthrolinringen	Zwischen Phenylringen
H4A-H4B' 3.5	H16A-H20A' 2.4
H4B-H4A' 3.4	H16B'-H20B 2.5
H4B-H3A' 3.4	
Zwischen Phenanthrolinringen und Polyoxyethylenketten [a]	Zwischen $(CH_2)_4$ -Brücken
H5A-H _a 37B 2.8	H _a 22B-H _b 22A' 2.3
H4A'-H _a 27A 2.6	
H5B-H _a 31A 2.7	H _a 24A-H _b 27A 2.4
H5B'-H _a 27B 2.4	H _a 31A-H _b 34A 2.2
	H _a 31B-H _b 34B 2.2
	H _a 31B-H _b 36B 2.5

[a] H_a und H_b sind jeweils die beiden H-Atome einer CH_2 -Gruppe.

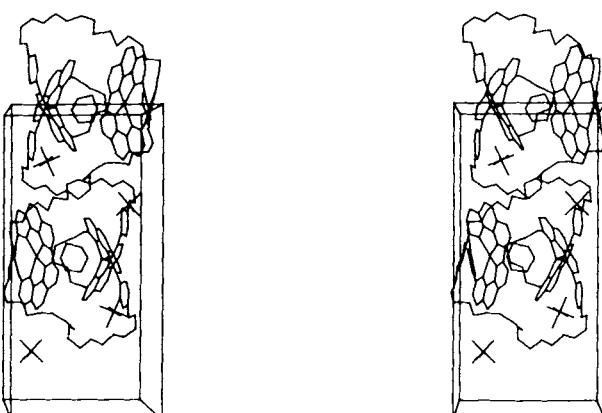


Abb. 3. Stereobild der Elementarzelle. Dargestellt sind zwei Komplexe, vier Anionen (PF_6^-) und zwei Lösungsmittelmoleküle (Benzol).

Enantiomere kristallisiert, d. h. daß ein Kristall nur aus jeweils einem Enantiomer besteht. Abbildung 3 zeigt das Stereobild der Elementarzelle mit zwei linksgeknoteten Enantiomeren.

Experimentelles

Kristalle von $[C_{104}H_{104}N_8O_{14}Cu_2](PF_6)_2 \cdot C_6H_6$ wurden aus CH_2Cl_2/C_6H_6 durch Dampfdiffusion von Benzol gezüchtet. Die dunkelroten, regelmäßigen Kristalle ($0.8 \times 0.3 \times 0.1$ mm) wurden in ein Kapillarröhrchen eingeschmolzen. Die Intensitätsdaten wurden mit einem automatischen Philips-PW1100-Diffraktometer mit 1.1 \AA Auflösung ($\theta_{\text{max}} = 45^\circ$) gesammelt, Wellenlänge $Cu_K\alpha (\lambda = 1.5418 \text{ \AA})$, Graphitmonochromator. Von 7925 gemessenen Einzelreflexen wurden nur 2967 unabhängige mit $I \geq 2\sigma(I)$ in die Rechnung einbezogen. $M = 2183$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 13.462(6)$, $b = 27.841(14)$, $c = 13.913(7) \text{ \AA}$, $\beta = 93.66(4)^\circ$, $V = 5204 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.39 \text{ g cm}^{-3}$. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst [11]. Hohe Pseudosymmetrie erschwert die kristallographische Untersuchung. Geringe Auflösung und thermische Bewegung führten zu einer Starren-Block-Verfeinerung der aromatischen Anteile (außer im letzten Verfeinerungscycle) und Einschränkungen bei den langen Ketten. Der endgültige R-Faktor beträgt 0.128. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung werden an anderer Stelle veröffentlicht werden und können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 23. Mai 1990 [Z 3974]

- [1] M. A. Krasnow, A. Stasiak, S. J. Spengler, F. Dean, T. Koller, N. R. Cozzarelli, *Nature (London)* 304 (1983) 559.
- [2] J. D. Griffith, H. A. Nash, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 3124.
- [3] H. F. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3789.
- [4] G. Schill, L. Tafelmair, *Synthesis* 1971, 546; J. Boeckmann, G. Schill, *Tetrahedron* 30 (1974) 1945; G. Schill, G. Doerjer, E. Logemann, H. Fritz, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3603.
- [5] D. M. Walba, *Tetrahedron* 41 (1985) 3161; D. M. Walba, J. D. Armstrong III, A. E. Perry, R. M. Richards, T. C. Homan, R. C. Haltiwanger, *ibid.* 42 (1986) 1883.
- [6] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. 101* (1989) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 189.
- [7] A. Collet, M.-J. Brienne, J. Jacques, *Chem. Rev.* 80 (1980) 215.
- [8] C. K. Johnson, ORTEP: Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA 1976.
- [9] C. O. Dietrich-Buchecker, A. K. Hemiss, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1376.
- [10] C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guillemin, A. K. Hemiss, J.-P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* 99 (1987) 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 661.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELX86, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Göttingen 1986.

Selektive Desamidierung von Peptidamiden **

Von Dörte Steinke und Maria-Regina Kula *

Bei der Synthese von Peptiden ist die Wahl der Schutzgruppen von entscheidender Bedeutung^[1, 2]. Die selektive Entfernung bestimmter Schutzgruppen ist oft wünschenswert, aber nur schwer realisierbar. So ist in Peptidamiden die selektive Spaltung der Säureamidbindung aufgrund von deren chemischer Ähnlichkeit mit den Peptidbindungen ohne zumindest partielle Hydrolyse dieser Bindungen bislang

[*] Prof. Dr. M.-R. Kula, Dipl.-Biol. D. Steinke
Institut für Enzymtechnologie der Universität Düsseldorf
Forschungszentrum Jülich
Postfach 2050, D-5170 Jülich

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt-Nr. 031900713) und von der Degussa AG gefördert. Wir danken Dr. Drauz (Degussa AG) und Dr. Berndt (Deutsches Wollforschungsinstitut, Aachen) für die Überlassung von Substraten.