

zweiten Experiment die Reduktion des photochemisch gebildeten **2** zum Dianion **2²⁻** (Schema 3). Dies ist auch an der größeren Signalhöhe während der Belichtung erkennbar. Im Dunkeln läuft aber nun der homogene Redoxkreislauf weiter, bei welchem das einmal gebildete **2²⁻** neutrales **1** unter Bildung von zwei Molekülen **2²⁻** reduziert. Das dabei gebildete **2²⁻** wird an der Elektrode weiter zu **2²⁻** reduziert, bis der gesamte Inhalt der Dünnschichtzelle umgewandelt ist. Damit wird auch belegt, daß die elektrochemisch induzierte Valenzisomerisierung von **1** auf der Radikal-anionstufe abläuft.

Diese Untersuchungen zeigen a) die Eigenschaften eines mehrfachschaltbaren Spiroperimidin/Chinonimin-Systems, b) die Anwendung der Kombinationsmethoden aus Spektroskopie und Elektrochemie für die Aufklärung des Mechanismus dieser Elektronentransferreaktion, c) den Nachweis einer Elektronentransferkatalyse durch Photomodulation-Amperometric und d) die enge Verwandtschaft einer durch „innere Elektronenanregung“ getriebenen Photoreaktion und einer durch intermolekulare Elektronenübertragung induzierte Reaktion.

Eingegangen am 8. Mai 1992 [Z 5330]

CAS-Registry-Nummern:
1, 120608-41-5; **2**, 120570-52-7.

- [1] F. L. Carter, *Molecular Electronic Devices*, Vol. 1 und Vol. 2, Dekker, New York, 1982 bzw. 1987.
- [2] a) J. Daub, C. Fischer, S. Gierisch, J. Sixt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *217*, 177; b) J. Daub, J. Salbeck, T. Knöchel, C. Fischer, H. Kunkely, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1494; c) J. Daub, C. Fischer, J. Salbeck, K. Ulrich, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 366; d) J. Daub, S. Gierisch, J. Salbeck, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3113; e) J. Achatz, C. Fischer, J. Salbeck, J. Daub, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 504.
- [3] V. N. Komissarov, V. A. Kharlanow, L. Yu. Ukhin, V. I. Minkin, *Dokl. Acad. Nauk USSR* **1988**, *301*, 902 [*Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 211855k].
- [4] a) C. Amatore, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 59; b) K. Hinkelmann, J. Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 243–249.
- [5] Über elektrochemisch induzierte Valenzisomerisierungen siehe: a) M. A. Fox, J. R. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7626; b) L. L. Miller, R. F. Boyer, *ibid.* **1971**, *93*, 646; c) H. Kiese, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *21*, 254; d) J. R. Dodd, R. F. Winton, R. M. Pagni, C. R. Watson, J. Bloor, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7846; e) S. F. Nelsen, J. P. Gillespie, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3592; f) A. Böhm, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 688.
- [6] E. E. Bancroft, J. S. Sidwell, H. N. Blount, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1390.

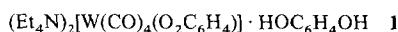
Catecholate als σ - und π -Donor-Liganden: $(Et_4N)_2[W(CO)_4(O_2C_6H_4)]$ und das durch CO-Abspaltung entstehende 16-Valenzelektronen-Analogon**

Von Donald J. Dahrenbourg*, Kevin K. Klausmeyer,
 Brian L. Mueller und Joseph H. Reibenspies

Die Insertion von Kohlendioxid in die Metall-Sauerstoff-Bindung von Metallhydroxiden, -alkoxiden und -aryloxiden ist in einer Reihe von chemischen und biochemischen katalytischen Prozessen ein wesentlicher Schritt. Zu ihnen gehören die Reaktion von CO_2 mit Epoxiden zu cyclischen Carbonaten^[1] oder polymeren Materialien^[2] und die Hydratisierung

von CO_2 zu Kohlensäure^[3]. Bei Reaktionen, an denen anionische Alkyl- und Aryloxy(carbonyl)komplexe niedervalerenter Metalle der Gruppe 6 beteiligt sind, tritt eine Labilität der Carbonylliganden auf, die zur β -H-Eliminierung oder zur Metallaggregation führen kann^[4]. Wir berichten nun über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Carbonylcatecholatowolframkomplexen und die Auswirkungen der π -Donor-Eigenschaften der Catecholatoliganden auf die Reaktivität der Metallkomplexe.

Eine Lösung von $[W(CO)_5\text{thf}]$ (erhalten durch Bestrahlung von 1.9 mmol $[W(CO)_6]$ in Tetrahydrofuran) wurde in ein Schlenk-Gefäß mit 3.8 mmol $(Et_4N)(OC_6H_4OH)$ überführt. Nach 1 h Rühren wurde das ausgefallene orangefarbene Pulver (**1**) abfiltriert (1.3 g, 90% Ausbeute) und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Das IR-Spektrum von **1** in



Acetonitril zeigt ν_{CO} -Schwingungen bei 1975 w, 1829 vs, 1807 m, sh und 1773 m cm^{-1} . Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält für die CO-Liganden zwei scharfe Doublets gleicher Intensität bei $\delta = 217.6$ ($J_{w,c} = 165$ Hz) und 207.5 ($J_{w,c} = 131$ Hz).

Den endgültigen Beweis für die Struktur von **1** erbrachte eine Röntgenstrukturanalyse, deren Ergebnis in Abbildung 1 dargestellt ist^[5]. Die Komplexe sind durch Wasser-

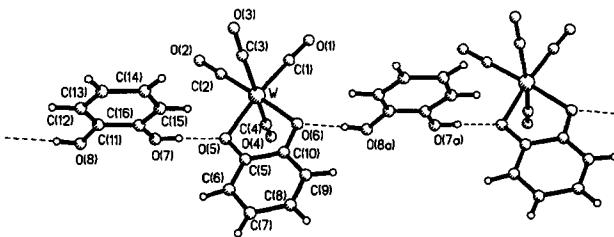
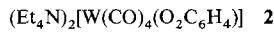


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall.

stoffbrücken zwischen den Catecholmolekülen und den Catecholat-Ionen zu Ketten verknüpft, die Wasserstoffbrücken haben die übliche Länge (O-O 2.535(10) Å^[6]), die W-O-Bindungslängen betragen 2.175(11) Å. Ein auffälliges Merkmal der Struktur ist, daß die axialen Carbonylgruppen nicht auf einer Geraden liegen (C-W-C-Winkel 167.3(8)°).

Der catecholfreie Komplex **2** wurde durch Reaktion von 1.6 mmol **1** mit drei Äquivalenten NaOMe in Acetonitril



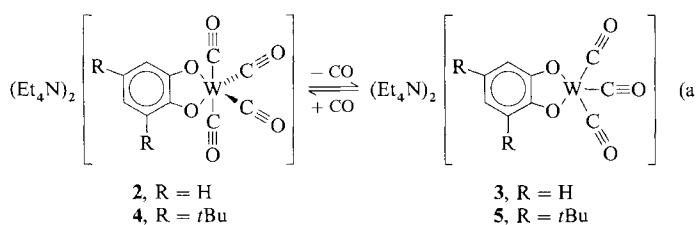
erhalten. Das gebildete $Na_2O_2C_6H_4$ und überschüssiges NaOMe wurden durch Filtration über Celite entfernt und durch Addition von THF/Et₂O zum Filtrat dunkelorange Kristalle von **2** (0.91 g, 82%) erhalten. Wie angenommen, sind die ν_{CO} -Schwingungen von **2** (IR-Spektrum in CH_3CN : 1965 w, 1817 vs, 1800 m, sh und 1763 m cm^{-1}) gegenüber denen von **1** zu niedrigeren Frequenzen verschoben, was zeigt, daß bei **1** auch in Lösung teilweise Wasserstoffbrücken vorliegen. In ähnlicher Weise sind die beiden ^{13}C -NMR-Doublets (in CH_3CN : $\delta = 219.6$ ($J_{w,c} = 159$ Hz) und 208.8 ($J_{w,c} = 133$ Hz)) tieffeldverschoben. Wichtiger ist, daß anders als bei **1** die Carbonylliganden in **2** fluktuieren. Bei

[*] Prof. Dr. D. J. Dahrenbourg, Dipl.-Chem. K. K. Klausmeyer, Dr. B. L. Mueller, Dr. J. H. Reibenspies
 Department of Chemistry, Texas A & M University
 College Station, TX 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant 91-19737) und der Robert A. Welch Foundation gefördert.

Temperaturen über 23 °C trat Koaleszenz der beiden Signale auf^[7]. Die Aktivierungsparameter des CO-Austausches wurden zu $\Delta H^\ddagger = 12.0 \pm 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -4.5 \pm 2.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bestimmt^[8]. Die Leichtigkeit dieses Austausches wird auf die π -Donor-Eigenschaft des Catecholatliganden zurückgeführt. Diese Schlußfolgerung wird durch die Tatsache gestützt, daß die Zugabe von Catechol, das Wasserstoffbrücken zu den Catecholatliganden bildet und somit deren π -Donor-Charakter vermindert, die Fluktuation verlangsamt^[9]. Ein weiteres Argument ist der Befund, daß beim Ersatz der H-Atome des Catecholatliganden in den Positionen 3 und 5 durch die elektronenschiebenden *tert*-Butyl-Substituenten (\rightarrow 4) die Koaleszenztemperatur viel kleiner als Raumtemperatur wird.

In einer langsameren Reaktion spaltet 2 ein CO-Molekül unter Bildung des Tricarbonylderivats 3 ab [Gl. (a)]^[10]. Die Bildung von 3 wurde durch die beiden ν_{CO} -Banden in



CH_3CN bei 1863 s und 1726 vs cm^{-1} und durch das einzelne breite ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = 234.2$ (CH_3CN , $T = -35$ °C) angezeigt. Setzt man eine Lösung von 3 in CH_3CN einer CO-Atmosphäre aus, wird 2 rasch und vollständig wiedergebildet. Folglich existiert in Lösung zwischen dem 18-Valenzelektronen-Komplex 2 und der formal ungesättigten 16-Valenzelektronen-Spezies 3 ein Gleichgewicht. Da die Reaktion in dem stark koordinierenden Lösungsmittel CH_3CN durchgeführt wurde, ist es möglich, daß sich in der Koordinationsphäre von 3 ein Molekül CH_3CN befindet.

Das 3,5-Di-*tert*-butyl-Derivat von 2 (4) wurde völlig analog zu 2 hergestellt. Das IR-Spektrum in Lösung zeigt in dem für ν_{CO} -Schwingungen charakteristischen Bereich auch ohne CO-Atmosphäre das Vorliegen sowohl der Tetra-4 als auch der Tricarbonylverbindung 5 an, d. h. es treten ein Vier-Banden-Muster (1962 w, 1815 s, 1796 m, sh und 1755 m cm^{-1}) und ein Zwei-Banden-Muster (1859 s und 1721 vs cm^{-1}) auf. Wie aufgrund der elektronenschiebenden *tert*-Butylgruppen zu erwarten, liegt dieses Gleichgewicht 2/3. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ($T = -40$ °C) von 4 in einer CO-Atmosphäre zeigt drei CO-Signale bei $\delta = 220.2$, 219.8 ($J_{\text{W},\text{C}} = 161 \text{ Hz}$) und 209.0 ($J_{\text{W},\text{C}} = 136 \text{ Hz}$) mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:2. Das heißt, daß aufgrund des unsymmetrisch substituierten Catecholats die zwei äquatorialen CO-Liganden nicht äquivalent sind. Koaleszenz der drei ^{13}C -NMR-Signale tritt bei Temperaturen über 5 °C auf.

Die Struktur der Tricarbonylverbindung 5 konnte durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden (Abb. 2)^[11]. Sie ist der des bekannten Mangan-Analogons recht ähnlich^[12], dessen Koordinationsgeometrie eine Zwischenform zwischen der trigonalen Bipyramide und der quadratischen Pyramide darstellt, außerdem befindet sich bei 5 kein Acetonitril in der Koordinationsphäre des Metalls. Das W-Atom ist aus der Ebene der beiden Carbonyl-C-Atome C(1) und C(2) und eines O-Atoms des Catecholats (O(5)) 0.048 Å in Richtung des axialen Atoms O(4) verschoben. Der O(4)-W-C(3)-Winkel beträgt 166.7°. Die W-O(5)-Bindung, die sich in *ortho*-Position zum elektronenschiebenden *tert*-Butylsubsti-

tuenten befindet, ist mit 2.059 Å deutlich kürzer als die W-O(4)-Bindung, deren Länge 2.154 Å beträgt, und beide W-O-Bindungen sind kürzer als die in der Tetracarbonylverbindung 1. Zugleich ist die Bindung von W zu C(1), dem am ehesten zu O(5) *trans*-ständigen Atom (O(5)-W-C(1)-Winkel 143.3°), die kürzeste W-C-Bindung. Die Bindungslängen innerhalb der Catecholatliganden sind in 1 und 5 sehr ähnlich.

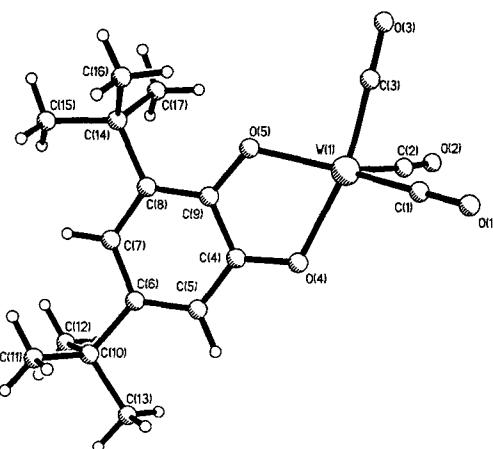


Abb. 2. Struktur des Anions in 5 im Kristall.

Die beschriebenen Ergebnisse unterstreichen die Ansicht, daß Hydroxoliganden mit ausgeprägten π -Donor-Eigenschaften ungesättigte Organometallderivate stabilisieren^[13]. Die Reaktivität der koordinativ ungesättigten Derivate 3 und 5 gegenüber molekularem Wasserstoff und CO_2 wird derzeit untersucht. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, daß diese Catecholatkomplexe bei niedriger Temperatur leicht mit einem Äquivalent CO_2 zu Carbonatometallkomplexen reagieren.

Eingegangen am 19. Juni 1992 [Z 5418]

CAS-Registry-Nummern:

1, 143958-31-0; 2, 143958-30-9; 3, 143958-33-2; 3· CH_3CN , 143958-35-4; 4, 143958-37-6; 5, 143958-39-8.

- [1] a) R. J. De Pasquale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 157; b) J. E. Bäckvall, O. Karlsson, S. O. Ljunggren, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4985; c) M. Ratzenhofer, H. Kisch, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 317; d) D. P. Klein, J. C. Hayes, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3704; e) K.-T. Aye, L. Gelmini, N. C. Payne, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *ibid.* **1990**, 112, 2464.
- [2] a) S. Inoue, *CHEMTECH* **1976**, 588; b) A. Rokicki, W. J. Kuran, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **1981**, 21(1), 135; c) T. Aida, M. Ishikawa, S. Inoue, *Macromolecules* **1986**, 19, 8.
- [3] a) R. S. Brown in *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization (NATO ASI Ser. C 1990, 314, 145–180)*; b) R. Alsfasser, S. Trofimienko, A. Looney, G. Parkin, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4098; c) R. Han, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9707.
- [4] a) P. A. Tooley, C. Ovalles, S. C. Kao, D. J. Daresbourg, M. Y. Daresbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5465; b) T. J. McNeese, T. E. Mueller, D. A. Wierda, D. J. Daresbourg, T. J. Delord, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3465; c) T. J. McNeese, M. B. Cohen, B. M. Foxman, *Organometallics* **1984**, 3, 552; d) D. J. Daresbourg, K. M. Sanchez, J. H. Reibenspies, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7094; e) D. J. Daresbourg, B. L. Mueller, J. H. Reibenspies, C. J. Bischoff, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1789; f) D. J. Daresbourg, B. L. Mueller, C. J. Bischoff, C. C. Johnson, K. M. Sanchez, J. H. Reibenspies, *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 369.
- [5] 1: Kristallographische Daten (-80 °C): $a = 17.742(5)$, $b = 19.452(5)$, $c = 10.345(2)$ Å, $Z = 4$, Raumgruppe $Pna2_1$, 2306 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ verwendet, $R = 0.050$, $R_w = 0.049$ [14].
- [6] a) K. Osakada, Y. Kim, M. Tanaka, S. Ishiguro, A. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 197; b) Y. Kim, K. Osakada, A. Takenaka, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1096; c) S. E. Kegley, C. J. Schaverien, J. H. Freudenberger, R. G. Bergman, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6563; d) D. Braga, P. Sabatino, C. Di Bugno, P. Leoni, M. Pasquali, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, C46.

- [7] a) Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurden die NMR-Spektren mit einem Dichtematrixverfahren (Computerprogramm von Dr. John Horner von der Wayne State University) unter der Annahme eines Austausches zwischen zwei Seiten mit gleicher Besetzungszahl simuliert. b) J. I. Kaplan, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 278; *ibid.* **1958**, *29*, 462.
- [8] Die Aktivierungsparameter wurden mit der Methode von Christian und Tucker berechnet: S. K. Christian, E. E. Tucker, *Am. Lab. (Fairfield Conn.)* **1982**, *14*(8), 36; S. D. Christian, E. E. Tucker, *ibid.* **1982**, *14*(9), 31.
- [9] Ein geringer Überschuß an Catechol wurde dem NMR-Röhrchen zugefügt, das die Probe enthielt, die zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Spektrums verwendet worden war. Daraufhin zeigte das ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur keine Verbreiterung der Signale der axialen und äquatorialen Carbonylgruppen.
- [10] Erste Messungen der Geschwindigkeit der CO-Abspaltung von **2** ergaben bei 5°C Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von 10^{-2} s^{-1} , wohingegen für den intramolekularen CO-Austausch bei 0°C eine Geschwindigkeitskonstante von 153 s^{-1} bestimmt wurde.
- [11] **5:** Kristallographische Daten (-80°C): $a = 18.089(4)$, $b = 8.618(2)$, $c = 22.194(5) \text{ \AA}$, $\beta = 91.25(2)^\circ$, $V = 3459.0(14) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Raumgruppe $C2$; 3266 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ verwendet, $R = 0.047$, $R_w = 0.048$ [14].
- [12] F. Hartl, A. Vlček, Jr., L. A. deLarie, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1073.
- [13] D. M. Lunder, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1837.
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56480, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(*R*)- und (*S*)-**1** und verglichen deren Potential, zwischen Enantiomeren zu differenzieren, mit demjenigen ähnlich funktionalisierter, jedoch flexiblerer 1,1'-Binaphthyl-Wirte.

Zur Darstellung von (*R*)- und (*S*)-**1** wurde die racemische Dicarbonsäure **3** nach Prelog et al. hergestellt und über die durch Reaktion des entsprechenden Säurechlorids mit (*-*)-Dehydroabietylamin erhaltenen diastereoisomeren Amide in die Enantiomere gespalten^[7b]. Die Umsetzung der aus (*R*)-(+)- und (*S*)-(−)-**3**^[10] erhaltenen Säurechloride mit 2-Amino-6-methylpyridin lieferte die enantiomerenreinen Rezeptoren (*R*)-**1** ($[\alpha]_{D}^{22} + 177.5$ ($c = 0.435$ in CHCl_3) bzw. (*S*)-**1** ($[\alpha]_{D}^{22} - 180.0$ ($c = 0.570$ in CHCl_3)). Die in den Bindungsstudien eingesetzten optisch aktiven Aminosäure-Derivate (Tabelle 1) waren entweder zu kaufen oder wurden nach Standardverfahren hergestellt^[10]. Das optisch aktive 2,2',7,7'-tetrasubstituierte Spirobifluoren (*S*)-**4** ($[\alpha]_{589}^{22} + 3.1$ ($c = 0.450$ in Aceton)) wurde durch Acylierung von (*S*)-**3** erhalten ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COCl}$, AlCl_3 , CS_2 , 67% Ausb.).

Enantioselektive Komplexierung chiraler Dicarbonsäuren in funktionalisierten spaltenförmigen 9,9'-Spirobifluorenen **

Von Victoria Alcazar und François Diederich*

Ergebnisse aus mehreren Arbeitskreisen zur enantioselektiven Erkennung chiraler Substrate durch optisch aktive Werte haben übereinstimmend gezeigt, daß die gewünschten hohen Stabilitätsunterschiede zwischen den gebildeten Diastereomerkomplexen vorwiegend dann erreicht werden, wenn die Werte *konformativ einheitlich* sind^[1, 2] und *gerichtete Bindungskräfte*, z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, in den Komplexen differentiell wirksam sind^[3–6]. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend haben wir kürzlich die Rezeptoren **1** und **2** hergestellt, in denen das starre, eine Spalte bildende 9,9'-Spirobifluoren-Gerüst, das bereits vorher von Prelog et al. als Baustein für chirale Kronenether verwendet wurde^[7], mit funktionellen Gruppen versehen ist, die Wasserstoffbrücken bilden können^[8]. In Bindungsstudien mit den racemischen Werten wurde gefunden, daß **1**, nicht jedoch **2**, 1:1-Komplexe mit aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren in Chloroform bildet (Assoziationskonstanten $K_a \approx 10^3$ bis 10^5 L mol^{-1} bei 293 K), die vorwiegend über Wasserstoffbrücken zwischen den beiden COOH-Gruppen der Gäste und den beiden Aminopyridin-Resten in **1** stabilisiert sind (Schema 1a)^[8, 9]. Monocarbonsäuren hingegen bilden wesentlich schwächere Komplexe ($K_a \approx 100$ bis 400 L mol^{-1}). In dieser Arbeit beschreiben wir erste Untersuchungen zur *enantioselektiven* Komplexierung chiraler Dicarbonsäuren durch die enantiomerenreinen Rezeptoren

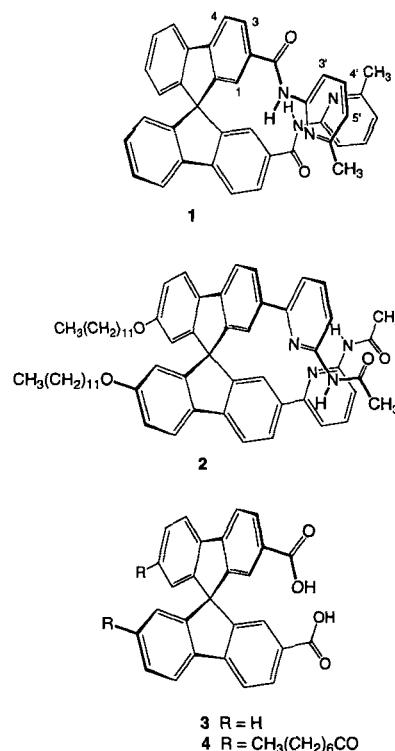


Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der in CDCl_3 bei 293 K unter den Bedingungen des schnellen Austauschs und in signifikanten Konzentrationsbereichen durchgeföhrten ^1H -NMR-Bindungstitrations^[11]. Die folgenden Befunde sind von besonderem Interesse:

1) Die *N*-geschützten Derivate **5–8** der sauren Aminosäuren *L*-Asparaginsäure (*L*-Asp) und *L*-Glutaminsäure (*L*-Glu) werden von den enantiomeren Rezeptoren unterschiedlich gut gebunden, wobei Stabilitätsunterschiede bis zu $\Delta(\Delta G^\circ) = 0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die diastereoisomeren Komplexe der *N*-Benzylloxycarbonyl(Cbz)-geschützten Substrate gemessen werden. Interessanterweise bevorzugen *L*-Asp und *L*-Glu die Bindung an unterschiedliche Enantiomere des Wirts: Die Asp-Derivate **5** und **6** bilden die stabilsten Komplexe mit (*S*)-**1**, die Glu-Derivate **7** und **8** mit (*R*)-**1**. Als Folge der unterschiedlichen Kettenlänge – geradzahlig in **5** und **6**, ungeradzahlig in **7** und **8** – nehmen die endständigen COOH-Gruppen stark unterschiedliche Orientierungen in den Komplexen ein, die letztendlich eine Umkehr der bevor-

* Prof. Dr. F. Diederich, Dr. V. Alcazar
Laboratorium für Organische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
und
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024-1569 (USA)

** Teile dieser Arbeit wurden von den U.S. National Institutes of Health sowie dem Fulbright-Austauschprogramm (Stipendium für V.A.) gefördert.