

zweiten Experiment die Reduktion des photochemisch gebildeten **2** zum Dianion  $2^{2-}$  (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  $2^{2-}$  neutrales **1** unter Bildung von zwei Molekülen  $2^{2-}$  reduziert. Das dabei gebildete  $2^{2-}$  wird an der Elektrode weiter zu  $2^{2-}$  reduziert, bis der gesamte Inhalt der Dünnschichtzelle umgewandelt ist. Damit wird auch belegt, daß die elektrochemisch induzierte Valenzisomerisierung von **1** auf der Radikalanionstufe abläuft.

Diese Untersuchungen zeigen a) die Eigenschaften eines mehrschaltbaren 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-Amperometrie 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.

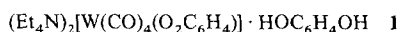
## Catecholate als $\sigma$ - und $\pi$ -Donor-Liganden: ( $\text{Et}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[W(CO)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] und das durch CO-Abspaltung entstehende 16-Valenzelektronen-Analogon\*\*

Von Donald J. Darensbourg\*, 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<sub>2</sub> mit Epoxiden zu cyclischen Carbonaten<sup>[1]</sup> oder polymeren Materialien<sup>[2]</sup> und die Hydratisierung

von CO<sub>2</sub> zu Kohlensäure<sup>[3]</sup>. Bei Reaktionen, an denen anionische Alkyl- und Aryloxy(carbonyl)komplexe niedervalenter Metalle der Gruppe 6 beteiligt sind, tritt eine Labilität der Carbonylliganden auf, die zur  $\beta$ -H-Eliminierung oder zur Metallaggregation führen kann<sup>[4]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Carbonylcatecholatowolframkomplexen und die Auswirkungen der  $\pi$ -Donor-Eigenschaften der Catecholatoliganden auf die Reaktivität der Metallkomplexe.

Eine Lösung von [W(CO)<sub>5</sub>thf] (erhalten durch Bestrahlung von 1.9 mmol [W(CO)<sub>6</sub>] in Tetrahydrofuran) wurde in ein Schlenk-Gefäß mit 3.8 mmol (Et<sub>4</sub>N)(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH) 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  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen bei 1975 w, 1829 vs, 1807 m, sh und 1773 m cm<sup>-1</sup>. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum enthält für die CO-Liganden zwei scharfe Dubletts gleicher Intensität bei  $\delta = 217.6$  ( $J_{\text{W,C}} = 165$  Hz) und 207.5 ( $J_{\text{W,C}} = 131$  Hz).

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

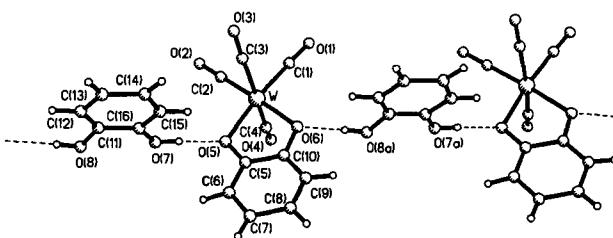
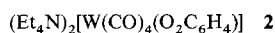


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall.

stoffbrücken zwischen den Catecholmolekülen und den Catecholat-Ionen zu Ketten verknüpft, die Wasserstoffbrücken haben die übliche Länge (O–O 2.535(10) Å<sup>[6]</sup>), 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



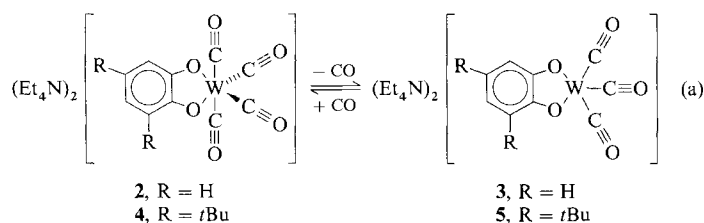
erhalten. Das gebildete Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und überschüssiges NaOMe wurden durch Filtration über Celite entfernt und durch Addition von THF/Et<sub>2</sub>O zum Filtrat dunkelorange Kristalle von **2** (0.91 g, 82%) erhalten. Wie angenommen, sind die  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen von **2** (IR-Spektrum in CH<sub>3</sub>CN: 1965 w, 1817 vs, 1800 m, sh und 1763 m cm<sup>-1</sup>) 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 <sup>13</sup>C-NMR-Dubletts (in CH<sub>3</sub>CN:  $\delta = 219.6$  ( $J_{\text{W,C}} = 159$  Hz) und 208.8 ( $J_{\text{W,C}} = 133$  Hz)) tieffeldverschoben. Wichtiger ist, daß anders als bei **1** die Carbonylliganden in **2** fluktuieren. Bei

[\*] Prof. Dr. D. J. Darensbourg, 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<sup>[7]</sup>. 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<sup>[8]</sup>. Die Leichtigkeit dieses Austausches wird auf die  $\pi$ -Donor-Eigenschaft des Catecholatligenanden zurückgeführt. Diese Schlußfolgerung wird durch die Tatsache gestützt, daß die Zugabe von Catechol, das Wasserstoffbrücken zu den Catecholatligenanden bildet und somit deren  $\pi$ -Donor-Charakter vermindert, die Fluktuation verlangsamt<sup>[9]</sup>. Ein weiteres Argument ist der Befund, daß beim Ersatz der H-Atome des Catecholatligenanden 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)]<sup>[10]</sup>. Die Bildung von **3** wurde durch die beiden  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden in



$\text{CH}_3\text{CN}$  bei 1863 s und 1726  $\text{vs cm}^{-1}$  und durch das einzelne breite  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 234.2$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $T = -35^\circ\text{C}$ ) angezeigt. Setzt man eine Lösung von **3** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  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  $\text{CH}_3\text{CN}$  durchgeführt wurde, ist es möglich, daß sich in der Koordinationssphäre von **3** ein Molekül  $\text{CH}_3\text{CN}$  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  $\nu_{\text{CO}}$ -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  $\text{m cm}^{-1}$ ) und ein Zwei-Banden-Muster (1859 s und 1721  $\text{vs cm}^{-1}$ ) auf. Wie aufgrund der elektronenschiebenden *tert*-Butylgruppen zu erwarten, liegt dieses Gleichgewicht weiter auf der rechten Seite als das Gleichgewicht **2/3**. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $T = -40^\circ\text{C}$ ) von **4** in einer CO-Atmosphäre zeigt drei CO-Signale bei  $\delta = 220.2$ , 219.8 ( $J_{\text{W,C}} = 161 \text{ Hz}$ ) und 209.0 ( $J_{\text{W,C}} = 136 \text{ Hz}$ ) mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:2. Das heißt, daß aufgrund des unsymmetrisch substituierten Catechols die zwei äquatorialen CO-Liganden nicht äquivalent sind. Koaleszenz der drei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale tritt bei Temperaturen über 5 °C auf.

Die Struktur der Tricarbonylverbindung **5** konnte durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden (Abb. 2)<sup>[11]</sup>. Sie ist der des bekannten Mangan-Analogons recht ähnlich<sup>[12]</sup>, dessen Koordinationsgeometrie eine Zwischenform zwischen der trigonalen Bipyramide und der quadratischen Pyramide darstellt, außerdem befindet sich bei **5** kein Acetonitril in der Koordinationssphäre des Metalls. Das W-Atom ist aus der Ebene der beiden Carbonyl-C-Atome C(1) und C(2) und eines O-Atoms des Catechols (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 Catecholatligenanden sind in **1** und **5** sehr ähnlich.

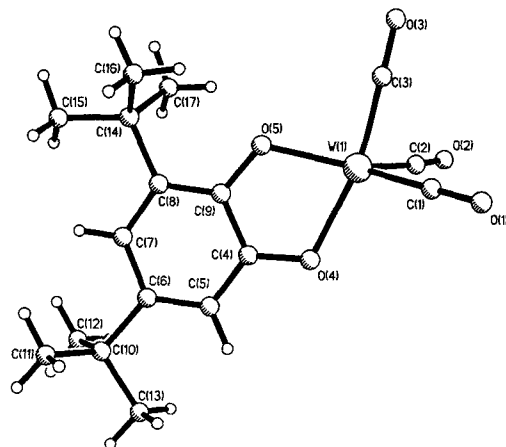


Abb. 2. Struktur des Anions in **5** im Kristall.

Die beschriebenen Ergebnisse unterstreichen die Ansicht, daß Hydroxoliganden mit ausgeprägten  $\pi$ -Donor-Eigenschaften ungesättigte Organometallderivate stabilisieren<sup>[13]</sup>. Die Reaktivität der koordinativ ungesättigten Derivate **3** und **5** gegenüber molekularem Wasserstoff und  $\text{CO}_2$  wird derzeit untersucht. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, daß diese Catecholatkomplexe bei niedriger Temperatur leicht mit einem Äquivalent  $\text{CO}_2$  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**· $\text{CH}_3\text{CN}$ , 143958-35-4; **4**, 143958-37-6; **5**, 143958-39-8.

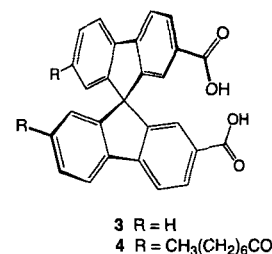
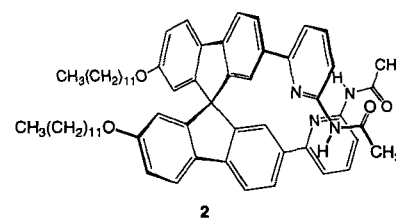
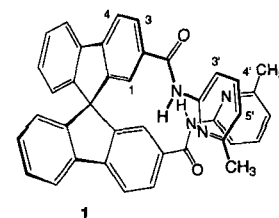
- [1] a) R. J. De Pasquale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 157; b) J. E. Bäckvall, O. Karlsson, S. O. Ljunggren, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4985; c) M. Ratzenhofer, H. Kisch, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 317; d) D. P. Klein, J. C. Hayes, R. 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. Ishakawa, 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. Alsasser, S. Trofimenko, 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. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5465; b) T. J. McNeese, T. E. Mueller, D. A. Wierda, D. J. Darensbourg, 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. Darensbourg, K. M. Sanchez, J. H. Reibenspies, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7094; e) D. J. Darensbourg, B. L. Mueller, J. H. Reibenspies, C. J. Bischoff, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1789; f) D. J. Darensbourg, 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 ( $-80^\circ\text{C}$ ):  $a = 17.742(5)$ ,  $b = 19.452(5)$ ,  $c = 10.345(2)$  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  $^{13}\text{C}$ -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  $5^\circ\text{C}$  Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , wohingegen für den intramolekularen CO-Austausch bei  $0^\circ\text{C}$  eine Geschwindigkeitskonstante von  $153 \text{ s}^{-1}$  bestimmt wurde.
- [11] **5**: Kristallographische Daten ( $-80^\circ\text{C}$ ):  $a = 18.089(4)$ ,  $b = 8.618(2)$ ,  $c = 22.194(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.25(2)^\circ$ ,  $V = 3459.0(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ , Raumgruppe  $C2_1$ ; 3266 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  verwendet,  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.048$  [14].
- [12] F. Hartl, A. Vlček, Jr., L. A. deLearie, 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.

# 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 Wirte haben übereinstimmend gezeigt, daß die gewünschten hohen Stabilitätsunterschiede zwischen den gebildeten Diastereomerenkomplexen vorwiegend dann erreicht werden, wenn die Wirte *konformativ einheitlich* sind<sup>[1, 2]</sup> und *gerichtete Bindungskräfte*, z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, in den Komplexen differentiell wirksam sind<sup>[3–6]</sup>. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend haben wir kürzlich die Rezeptoren **1** und **2** hergestellt, in denen das starre, eine Spalte bildende 9,9'-Spirofluoren-Gerüst, das bereits vorher von Prelog et al. als Baustein für chirale Kronenether verwendet wurde<sup>[7]</sup>, mit funktionellen Gruppen versehen ist, die Wasserstoffbrücken bilden können<sup>[8]</sup>. In Bindungsstudien mit den racemischen Wirten 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  $10^5$  Lmol<sup>-1</sup> 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)<sup>[8, 9]</sup>. Monocarbonsäuren hingegen bilden wesentlich schwächere Komplexe ( $K_a \approx 100$  bis 400 Lmol<sup>-1</sup>). In dieser Arbeit beschreiben wir erste Untersuchungen zur *enantioselektiven* Komplexierung chiraler Dicarbonsäuren durch die enantiomerenreinen Rezeptoren



(*R*)- und (*S*)-1 und vergleichen 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<sup>[7b]</sup>. Die Umsetzung der aus (R)-(+)- und (S)-(–)-**3**<sup>[10]</sup> erhaltenen Säurechloride mit 2-Amino-6-methylpyridin lieferte die enantiomerenreinen Rezeptoren (R)-**1** ( $[\alpha]_D^{22} + 177.5$  ( $c = 0.435$  in  $\text{CHCl}_3$ ) bzw. (S)-**1** ( $[\alpha]_D^{22} - 180.0$  ( $c = 0.570$  in  $\text{CHCl}_3$ )). Die in den Bindungsstudien eingesetzten optisch aktiven Aminosäure-Derivate (Tabelle 1) waren entweder zu kaufen oder wurden nach Standardverfahren hergestellt<sup>[10]</sup>. 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 ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{COCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , 67% Ausb.).

[\*] Prof. Dr. F. Diederich, Dr. V. Alcázar  
Laboratorium für Organische Chemie  
ETH-Zentrum  
Universitätsstrasse 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.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der in  $\text{CDCl}_3$  bei 293 K unter den Bedingungen des schnellen Austauschs und in signifikanten Konzentrationsbereichen durchgeführten  $^1\text{H}$ -NMR-Bindungstitrationen<sup>[11]</sup>. 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*-Benzyloxycarbonyl(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 – geradezählig in **5** und **6**, ungeradezählig in **7** und **8** – nehmen die endständigen COOH-Gruppen stark unterschiedliche Orientierungen in den Komplexen ein, die letztendlich eine Umkehr der bevor-