

wurden mit dem DISCOVER-Kraftfeldprogramm durchgeführt. In allen Berechnungen wurden entfernungsabhängige Dielektrizitätskonstanten verwendet. Die von DGEOM erzeugten Strukturen wurden 100 Schritte mit dem „Steepest-descent“-Algorithmus, gefolgt vom VAO9A-Algorithmus, minimiert, bis alle Ableitungen unter $0.001 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ lagen.

Eingegangen am 24. Juli 1995 [Z 8242]

Stichworte: Lanthionine · Peptidmimetica

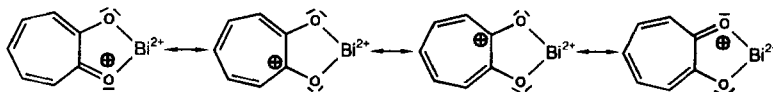
- [1] Für neuere Beispiele siehe a) M. Goodman, S. Ro, *Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, Vol. 1 (Hrsg.: M. E. Wollf), Wiley, New York, **1995**, S. 803–861; b) H. Shao, Q. Zhu, M. Goodman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 790–791; c) R. Hirschmann, K. C. Nicolaou, S. Pietranico, J. Salvino, E. M. Leahy, P. A. Sprengeler, G. Furst, A. B. Smith, C. D. Strader, M. A. Cascieri, M. R. Candelore, C. Donaldson, W. Vale, L. Macchler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9217–9218; d) A. B. Smith, M. C. Guzman, P. A. Sprengeler, T. P. Keenan, R. C. Holcomb, J. L. Wood, P. J. Carroll, R. Hirschmann, *ibid.* **1994**, *116*, 9947–9962; e) F. Cornille, U. Slomczynska, M. L. Smythe, D. D. Beusen, K. D. Moeller, G. R. Marshall, *ibid.* **1995**, *117*, 909–917; f) A. Giannis, T. Kolter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1303–1326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1244–1267; g) J. Gante, *ibid.* **1994**, *106*, 1780 bzw. **1994**, *33*, 1699–1720; h) V. J. Hruby, A. Gehring, *Med. Res. Rev.* **1989**, *9*, 343–401.
- [2] a) *Nisin and Novel Lantibiotics* (Hrsg.: G. Jung, H. G. Sahl), Escom, Leiden, **1988**; b) R. Zhang, G. H. Snyder, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 18472–18479, zit. Lit.; c) S. Chatterjee, D. K. Chatterjee, S. J. Lad, M. S. Phansalkar, R. H. Rupp, B. N. Ganguli, *J. Antibiot.* **1992**, *45*, 832–838; d) S. Chatterjee, D. K. Chatterjee, R. H. Jani, J. Blumbach, B. N. Ganguli, *ibid.* **1992**, *45*, 839–845.
- [3] a) H. Shao, S. H.-H. Wang, C.-W. Lee, G. Ösapay, M. Goodman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2956–2957; b) G. Ösapay, M. Goodman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1599–1600; c) A. Polinsky, M. G. Cooney, A. Toy-Palmer, G. Ösapay, M. Goodman, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 4185–4194; d) G. Ösapay, H. Shao, M. Goodman, J. W. Taylor, *Pept. Chem. Biol. Proc. Am. Pept. Symp.* **13th** **1994**, 101–103; e) C.-W. Lee, Q. Zhu, H. Shao, S. H.-H. Wang, G. Ösapay, M. Goodman, *Pept. Proc. Eur. Pept. Symp.* **23rd** **1994**, 627–628; f) S. H.-H. Wang, *Pept. Chem. Biol. Proc. Am. Pept. Symp.* **14th** **1995**, im Druck; g) G. Ösapay, Q. Zhu, H. Shao, R. H. Chadha, M. Goodman, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1995**, *46*, 290–301.
- [4] a) E. E. Sugg, D. Tourwe, W. Kazmierski, V. J. Hruby, G. Van Binst, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1988**, *31*, 192–200; b) S. Horvat, B. Gragas, N. Raog, V. Simeon, *ibid.* **1989**, *34*, 346–351.
- [5] a) D. K. Sukumaran, M. Prorok, D. S. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 706–707; b) M. Bodanszky, G. L. Stahl, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1974**, *71*, 2791–2794; c) Y. A. Ovchinnikov, V. M. Lipkin, T. M. Shuvaeva, A. P. Bogachuk, V. V. Shemyakin, *FEBS Lett.* **1985**, *179*, 107; d) P. N. Kao, A. Karlin, *J. Biol. Chem.* **1986**, *261*, 8085–8088; e) S. M. Miller, M. J. Moore, V. Massey, C. Williams, M. D. Distefano, D. P. Ballou, C. T. Walsh, *Biochemistry* **1989**, *28*, 1194–1205.
- [6] R. Chandrasekaran, R. Balasubramanian, *Biochim. Biophys. Acta* **1969**, *188*, 1–9.
- [7] a) S. Capasso, C. Mattia, L. Mazzarella, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 2080–2083; b) Y. Hata, Y. Matsuura, N. Tanaka, T. Ashida, M. Kakudo, *ibid.* **1977**, *33*, 3561–3564; c) A. Horne, M. North, J. A. Parkinson, I. H. Sadler, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5891–5904.
- [8] R. L. Baxter, S. S. B. Glover, E. M. Gordon, R. O. Gould, M. C. McKie, A. I. Scott, M. D. Walkinshaw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 365–371.
- [9] **1**: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$, Kristalle aus Ethylacetat; monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 12.041(6)$, $b = 7.467(4)$, $c = 22.20(1) \text{ \AA}$, $\beta = 118.59(4)^\circ$, $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.273 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.197 \text{ mm}^{-1}$; 2162 gemessene Reflexe ($I \geq 4.0 \sigma(I)$); $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$; $R = 0.0428$; $R_w = 0.0608$; maximale Restelextronendichte 0.37 e \AA^{-3} ; CH in berechneten Positionen. **2**: $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$, Kristalle aus Ethylacetat; monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 6.228(3)$, $b = 10.067(5)$, $c = 14.548(6) \text{ \AA}$, $\beta = 90.89(3)^\circ$, $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.334 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.207 \text{ mm}^{-1}$; 2112 gemessene Reflexe ($I \geq 4.0 \sigma(I)$); $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$; $R = 0.0505$; $R_w = 0.0704$; maximale Restelextronendichte 0.34 e \AA^{-3} ; CH in berechneten Positionen. Verwendetes Programm: Siemens SHELXTL PLUS (PC Version). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Synthese und Struktur siebenfach koordinierter Bismut(v)-Komplexe mit benzoiden und nichtbenzoiden Arenliganden: Tri(aryl)tropolonatobismut(v)-Komplexe**

Uwe Dittes, Bernhard Klaus Keppler* und Bernhard Nuber

Um stabile Bismut(v)-Verbindungen zu erhalten, bedient man sich Ausgangskomponenten, die entweder stark elektronegative Bindungspartner sind oder zumindest über große Gruppenelektronegativität verfügen, was bei substituierten Phenylresten oder ähnlichen aromatischen Systemen der Fall ist^[1]. Der mit Abstand bekannteste Vertreter von Arylbismut(v)-Verbindungen ist das von G. Wittig und K. Clauß hergestellte Pentaphenylbismut, das im Jahre 1987 kristallographisch charakterisiert wurde^[2, 3]. Viele der bis heute hergestellten Bismut(v)-Verbindungen sind fünf- oder sechsfach koordiniert; mit der Synthese des Hexaphenylbismutat-Komplexanions konnte eine sechsfache Koordination des Bismut(v)-Ions erreicht werden^[4, 5]. Tri(organo)-bismutsulfonate und Tri(aryl)bismutdicarboxylate sind Verbindungen, bei denen eine fünf- bzw. siebenfache Koordination des Bismut(v)-Ions diskutiert wird^[6–9]. Es gibt derzeit wenige Informationen über die biologische Wirksamkeit von Bismut(v)-Verbindungen, da die meisten Komplexe dieser Klasse zu instabil für biologische oder medizinische Studien sind. Mit der Synthese von Tri(aryl)bismut(v)-Tropolonaten haben wir nun Verbindungen hergestellt, die für solche Untersuchungen geeignet sind.

Tropolon und seine Derivate sind gut untersuchte, nichtbenzoiden aromatische Systeme^[10]. Nach Abspaltung des Protons der Hydroxygruppe können über die beiden Sauerstoffatome Metalle chelatisierend gebunden werden (Schema 1). Tropolonatobismut(III)-Komplexe sind stabile Verbindungen mit biologischer Wirksamkeit, z.B. gegen *Helicobacter pylori*.



Schema 1. Mesomere Grenzstrukturen des Tropolonliganden in den Tropolonatokomplexen.

Bakterien, die als Verursacher von Gastritis und anderen gastrointestinalen Krankheiten gelten^[11]. Die bisher unbekannten Tropolonatobismut(v)-Verbindungen könnten ähnliche Eigenschaften aufweisen und wurden deswegen von uns hergestellt und charakterisiert.

Diacetatotri(aryl)bismut(v)-Verbindungen reagieren mit Tropolonderivaten unter Abspaltung der beiden Acetatgruppen, die gegen zwei Tropolonringe ausgetauscht werden. Diacetatetri(phenyl)bismut(v) **4** kann leicht aus Triphenylbismut und Essigsäure in Gegenwart von *tert*-Butylhydroperoxid in Ether hergestellt werden^[12]. Wir verwendeten die gleiche Methode, um Diacetatetri(*p*-tolyl)bismut(v) **1** in guter Ausbeute zu synthetisieren. Durch Reaktion von **1** mit Tropolon **2** in Methanol (30 Minuten Erhitzen unter Rückfluß, Ausbeute 69.0%) erhielten wir wasser- und luftstabile gelbe Kristalle von Di-(*O,O'*-tro-

[*] Doz. Dr. Dr. B. K. Keppler, Dipl.-Chem. U. Dittes, Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/564955

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

polonato)tri(*p*-tolyl)bismut(v) **3**, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 1)^[13]. **3** hat eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Struktur; die Grundfläche der Pyramide wird von einer Tolygruppe (C17) und den beiden Tropolonringen, die um 11.7° gegeneinander verdreht sind, gebildet.

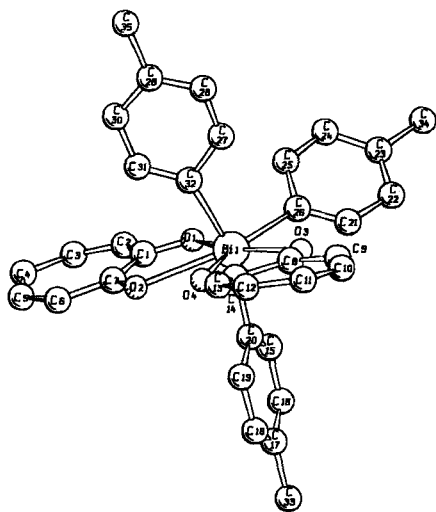


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Bi(1)-O(1) 2.317(16), Bi(1)-O(2) 2.498(15), Bi(1)-O(3) 2.310(16), Bi(1)-O(4) 2.456(14), Bi(1)-C(20) 2.215(23), Bi(1)-C(26) 2.156(24), Bi(1)-C(32) 2.119(28), O(1)-C(1) 1.266(31), O(2)-C(7) 1.316(33), O(3)-C(8) 1.286(26), O(4)-C(14) 1.263(31); O(1)-Bi(1)-O(2) 67.6(6), O(1)-Bi(1)-O(3) 156.7(5), O(2)-Bi(1)-O(3) 134.7(5), O(1)-Bi(1)-O(4) 137.4(5), O(2)-Bi(1)-O(4) 70.0(5), O(3)-Bi(1)-O(4) 65.7(5), C(20)-Bi(1)-C(26) 101.7(9), C(1)-Bi(1)-C(32) 93.5(8), O(2)-Bi(1)-C(32) 82.4(7), O(3)-Bi(1)-C(32) 96.0(8), O(4)-Bi(1)-C(32) 76.9(8), C(20)-Bi(1)-C(32) 158.8(9), C(26)-Bi(1)-C(32) 99.4(9), Bi(1)-O(1)-C(1) 121.5(14), Bi(1)-O(2)-C(7) 112.6(13), Bi(1)-O(3)-C(8) 120.7(14), Bi(1)-O(4)-C(14) 119.5(13).

Die beiden übrigen Tolygruppen nehmen die axialen Positionen ein, der Winkel zwischen ihnen (C32-Bi1-C20) beträgt 158.8°. Die Wechselwirkung der Sauerstoffatome der Tropolonringe mit dem Bismutatome führt zu unterschiedlich langen Bi-O-Abständen; zwei davon sind kürzer (Bi-O1 2.316, Bi-O3 2.310 Å) und zwei davon länger (Bi-O2 2.497, Bi-O4 2.455 Å). Die sich gegenüberliegenden Abstände sind etwa gleich lang. Die gemessenen Bi-O-C-Winkel liegen im Bereich von 119.5–121.5°, was für eine sp^2 -Hybridisierung der Sauerstoffatome spricht. Für die entsprechenden C-O-Abstände erwarteten wir bei einer kurzen Bi-O-Bindung einen längeren C-O-Abstand, da der Elektronenfluss des Bismutatoms über das Sauerstoffatom die C-O-Bindung schwächen sollte. Für die O3-C8-Bindung (1.286 Å) und die O4-C14-Bindung (1.263 Å) trifft dies zu; die kurze Bi-O1-Bindung (2.316 Å) wird jedoch von einer kurzen C1-O1-Bindung (1.266 Å), die lange Bi-O2-Bindung (2.497 Å) von einer langen C7-O2-Bindung (1.315 Å) begleitet. Die Bi-C-Abstände in **3** reichen von 2.119–2.215 Å und unterscheiden sich somit maximal um 4.5% in ihrer Länge voneinander, liegen aber im Bereich der bisher bekannten Bi-C-Kovalenzbindungsängen. Somit ergibt sich eine siebenfache Koordination der Liganden an das Bismutzentralatom.

Eine zweite siebenfach koordinierte Bismut(v)-Komplexverbindung erhielten wir analog in 73.8% Ausbeute durch Reaktion von Diacetatetri(phenyl)bismut(v) **4** mit 5-Nitrotropolon **5**^[14]. Di(O,O'-5-nitrotropolonato)tri(phenyl)bismut(v) **6** ist ebenfalls luftstabil und zeigt eine ähnliche verzerrt pentagonal-bipyramidale Struktur wie **3**, wenngleich sie symmetrischer als diese aufgebaut ist (Abb. 2)^[15]. Die Tropolonringe sind hierbei

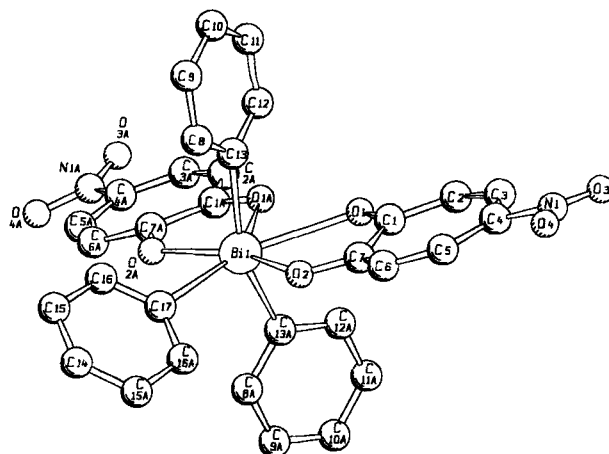


Abb. 2. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Bi(1)-O(1) 2.594(14), Bi(1)-O(2) 2.315(15), Bi(1)-C(13) 2.141(18), Bi(1)-C(17) 2.391(39), Bi(1)-O(1A) 2.594(14), Bi(1)-O(2A) 2.315(15), Bi(1)-C(13A) 2.141(18), O(1)-C(1) 1.243(27), O(2)-C(7) 1.282(30); O(1)-Bi(1)-O(2) 64.7(5), O(1)-Bi(1)-O(1A) 72.3(6), O(2)-Bi(1)-O(1A) 137.1(5), O(1)-Bi(1)-O(2A) 137.1(5), O(2)-Bi(1)-O(2A) 158.2(7), O(1A)-Bi(1)-O(2A) 64.7(5), C(13)-Bi(1)-C(13A) 154.8(7), C(17)-Bi(1)-C(13A) 102.6(3), O(1A)-Bi(1)-C(13A) 76.5(7), O(2A)-Bi(1)-C(13A) 87.9(10), Bi(1)-O(1)-C(1) 114.6(13), Bi(1)-O(2)-C(7) 126.2(13), O(1)-Bi(1)-C(13) 76.5(7), O(2)-Bi(1)-C(13) 87.9(10), O(1)-Bi(1)-C(17) 143.8(3), O(2)-Bi(1)-C(17) 79.1(4).

nur um etwa 2° gegeneinander verdreht, sie bilden zusammen mit einem Phenylring (C17) die pentagonale Pyramidengrundfläche. Die axialen Positionen werden von den beiden übrigen Phenylringen besetzt, die gemessenen axialen Bi-C-Abstände sind gleich lang (Bi-C13(A) 2.141 Å); der Winkel zwischen ihnen beträgt 154.8°. Die Bindungsverhältnisse zwischen den Tropolonsauerstoffatomen und dem Bismutatome entsprechen den bereits geschilderten Verhältnissen in Verbindung **3**: Die Tropolonsauerstoffatome sind aufgrund der Bi-O-C-Winkel (114.6, 126.3°) ebenfalls sp^2 -hybridisiert. Auf einen kurzen Bi-O-Abstand (Bi-O2(A) 2.315 Å) folgt ein langer C-O-Abstand (C7(A)-O2(A) 1.281 Å), auf einen langen Bi-O-Abstand (Bi-O1(A) 2.593 Å) folgt ein kurzer C-O-Abstand (C1(A)-O1(A) 1.243 Å). Der Bi-C17-Abstand (2.390 Å) ist im Vergleich zu den beiden anderen axialen Bi-C-Abständen (2.141 Å) wesentlich größer und entspricht einem der größten bisher bekannten Bi-C-Abstände. Die in $CDCl_3$ aufgenommenen NMR-Spektren der Komplexe **3** und **6** zeigen eine deutliche Tieffeldverschiebung der Tropolonringprotonen als auch den Verlust des partiellen C=O-Doppelbindungscharakters^[16]. Letzteres wird auch im IR-Spektrum der Komplexe an der Verschiebung der C=O-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet. Grund dafür ist die Abschirmung der Liganden durch den Elektronenfluss des koordinierten Bismut(v)-Kations.

Untersuchungen zur Stabilität der neuen Komplexe **3** und **6** in wässrigem Medium zeigen, daß sich diese Komponenten nicht zersetzen, was an der sterischen Abschirmtheit des Bismut(v)-Kations liegt. Somit sind die beiden Verbindungen **3** und **6** geeignet, um Studien über biologische Eigenschaften dieser Komplexklassen zu betreiben.

Eingegangen am 12. Juli 1995 [Z 8196]

Stichworte: Bismutverbindungen · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Tropolonderivate

- [1] P. R. Wells, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1968**, 6, 111.
- [2] G. Wittig, K. Clauß, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1952**, 578, 136.
- [3] A. Schmuck, J. Buschmann, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1180.
- [4] D. Hellwinkel, G. Kilthau, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1967**, 705, 66.

- [5] D. Hellwinkel, M. Bach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 720, 198.
 [6] R. Rüther, F. Huber, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 539, 110–126.
 [7] G. Ferguson, B. Kaitner, C. Glidewell, S. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 283–291.
 [8] M. Domagala, H. Preut, F. Huber, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, 44, 830–832.
 [9] H. Suzuki, T. Ikegami, Y. Matano, N. Azuma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 2411–2415.
 [10] H. C. Stevens, J. K. Rinehart, J. M. Lavanish, G. M. Trenta, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2780–2784.
 [11] R. Diemer, B. K. Keppler, U. Dittes, B. Nuber, V. Seifried, W. Opferkuch, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 335–342.
 [12] V. A. Dodonov, A. V. Gushchin, T. G. Brilkina, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1985**, 55, 63–68.
 [13] a) Kristalldaten von **3**: Kristallabmessungen [mm]: $0.15 \times 0.35 \times 0.40$, trikline Raumgruppe $P1$ (Nr. 2), $a = 10.464(7)$, $b = 10.676(8)$, $c = 13.970(1)$ Å, $\alpha = 76.29(6)$, $\beta = 82.58(6)$, $\gamma = 77.48(6)^\circ$, $V = 1475.1$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.63$ g cm⁻³, $F(000) = 712$; 5164 Reflexe mit $3 < 2\theta < 50.0^\circ$, Reflexe mit $I > 2.0\sigma(I)$ nicht ermittelt. Strukturlösung und Verfeinerung mit 3061 unabhängigen Reflexen mit $I > 2.5\sigma(I)$ für 362 Parameter, keine Absorptionskorrektur wegen unregelmäßigen Reflexprofilen möglich. $R = 0.087$, $R(w) = 0.071$. Resterlektronendichte max. 2.00, min. -2.85 e Å⁻³. SynTex-R3-Diffraktometer, MoK α -Strahlung ($\mu = 5.99$ mm⁻¹), Graphitmonochromator. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte auf einer Microvax II mit SHELXTL PLUS Release 4.11/V und der Patterson-Fourier-Methode. Die Wasserstoffatome wurden in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59130 angefordert werden.
 [14] J. W. Cook, A. R. Gibb, R. A. Raphael, A. R. Somerville, *J. Chem. Soc.* **1951**, 503.
 [15] a) Kristalldaten von **6**: Kristallabmessungen [mm]: $0.27 \times 0.34 \times 0.34$, tetragonale Raumgruppe $P4_32_12$ (Nr. 96), $a = 14.837(6)$, $c = 14.189(9)$ Å, $V = 3123.5$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.64$ g cm⁻³, $F(000) = 1504$; 3493 Reflexe mit $3 < 2\theta < 52.5^\circ$, 1143 Reflexe mit $I > 2.0\sigma(I)$. Strukturlösung und Verfeinerung mit 957 unabhängigen Reflexen mit $I > 2.5\sigma(I)$ für 104 Parameter, Absorptionskorrektur empirisch, 4 Reflexe, $6.8 < 2\theta < 20.3^\circ$, $R = 0.058$, $R(w) = 0.044$. Resterlektronendichte max. 1.26, min. -1.70 e Å⁻³. AED-II-Diffraktometer, MoK α -Strahlung ($\mu = 5.68$ mm⁻¹), Graphitmonochromator. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte auf einer Microvax II mit SHELXTL PLUS Release 4.11/V und der Patterson-Fourier-Methode. Die Wasserstoffatome wurden in ihre berechneten Positionen (HFIX) eingesetzt [13b].
 [16] Spektroskopische Daten für **3**: ¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C, 200 MHz): $\delta = 2.27$ (s, 9H, CH₃-PH), 6.76 (m, 2H, *p*-Tr.), 7.19 (d, 6H, *m*-Ph), 7.22 (m, 4H, *o*-Tr.), 7.24 (m, 4H, *m*-Tr.), 7.81 (d, 6H, *o*-Ph); ¹³C-NMR (CDCl₃, 25 °C, 50 MHz): $\delta = 177.0$, 167.7, 138.8, 137.1, 133.2, 130.7, 125.7, 124.3, 21.2; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1592$ cm⁻¹ (C=O), korrekte C,H-Analyse. Spektroskopische Daten für **6**: ¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C, 200 MHz): $\delta = 7.16$ (dd, 4H, *o*-5-NTr.), 7.36 (m, 3H, *p*-Ph), 7.50 (dd, 6H, *m*-Ph), 7.92 (dd, 6H, *o*-Ph), 8.41 (dd, 4H, *m*-5-NTr.); ¹³C-NMR (CDCl₃, 25 °C, 50 MHz): $\delta = 178.6$, 168.8, 143.6, 133.3, 132.6, 131.0, 130.2, 122.2; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1593$ cm⁻¹ (C=O), korrekte C,H,N-Analyse.

Asymmetrische Erkennung von α -Aminosäurederivaten durch ein Homooxalix[3]aren: Konstruktion einer pseudo- C_2 -symmetrischen Verbindung aus einem C_3 -symmetrischen Makrocyclus

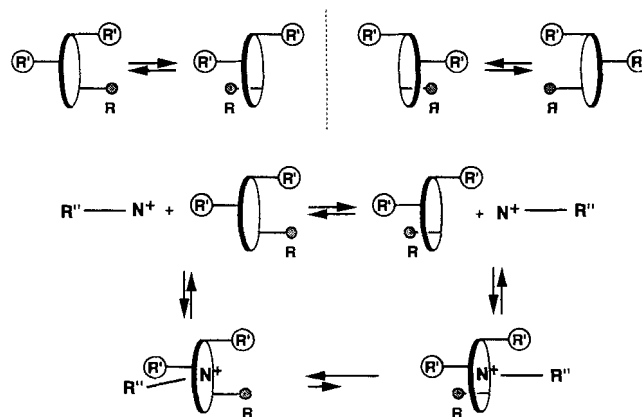
Koji Araki, Kousuke Inada und Seiji Shinkai*

Die NH₃⁺-Gruppe primärer Alkylammonium-Ionen (RNH₃⁺) ist C_3 -symmetrisch. Für eine molekulare Erkennung mit entsprechenden Wirtmolekülen sollten diese ebenfalls C_3 -symmetrisch sein. Daß bei der asymmetrischen Erkennung mit chiralen Molekülen, die zwei komplexierende Seiten aufweisen, diese durch eine C_2 -Symmetrieoperation ineinander überführbar sein

[*] Prof. S. Shinkai, K. Araki, K. Inada
 Department of Chemical Science and Technology
 Faculty of Engineering
 Kyushu University
 Fukuoka 812 (Japan)

sollten, wurde wiederholt formuliert^[1]. Ein chirales Gastmolekül wechselwirkt mit den homotopen Seiten solcher chiralen Wirtverbindungen gleichartig. Daher ist für die enantioselective Erkennung von R⁺NH₃⁺-Ionen eine chirale Wirtverbindung von Vorteil, die eine C_2 -Achse und ein dazu senkrechtes lokales C_3 -Symmetrieelement aufweist. Diese Anforderungen zu erfüllen ist recht schwierig. [18]Krone-6 ist eine der wenigen Verbindungen, die diese lokalen Symmetrieelemente aufweisen – zumindest im Festkörper bei Bindung von K⁺- oder RNH₃⁺-Ionen. In der Tat binden einige chirale [18]Krone-6-Derivate racemische Substrate mit NH₃⁺-Gruppen mit hoher Enantioselectivität^[2]. Hier beschreiben wir, wie ein entsprechendes Wirtmolekül zur asymmetrischen Erkennung aus einem Homooxalix[3]aren hergestellt werden kann.

Als Ausgangsverbindung wählen wir 7,15,23-Tri-*tert*-butyl-25,26,27-trihydroxy-2,3,10,11,18,19-hexahomo-3,11,19-trioxacalix[3]aren 1H₃^[3], das C_3 -symmetrisch ist^[4] und eine hohe Affinität zu RNH₃⁺-Ionen aufweist^[5]. Wenn man die H-Atome zweier zueinander *anti*-ständiger OH-Gruppen durch sperrige Substituenten R' ersetzt, so daß die Rotation der Phenyleneinheiten verhindert wird, und das H-Atom der dritten OH-Gruppe durch einen kleinen Rest R substituiert, entsteht eine optisch aktive Verbindung *anti*-1RR'₂, die sich wegen der Möglichkeit des Durchschwingens der RO-Gruppe durch den Ring (Schema 1) wie ein C_2 -symmetrischer Makrocyclus verhält. Das Gastmolekül trifft – unabhängig davon, welcher Seite von *anti*-1RR'₂ es sich nähert – auf dieselbe chirale Umgebung. Insofern ist *anti*-1-RR'₂ „pseudo- C_2 -symmetrisch“.



Schema 1. Schematische Darstellung der Bindung von RNH₃⁺ (R'-N⁺) an ein pseudo- C_2 -symmetrisches Substrat.

Bekanntlich kann die Rotation der Phenyleneinheiten in 1H₃ durch Substituenten am O-Atom, die sperriger als *n*-Propyl sind, unterbunden werden^[5a]. Für unsere Studie verwendeten wir den *n*-Butylrest (R'=Bu), um eine starre Konformation zu erhalten. So reagiert 1H₃ mit *n*-Butyliodid in Gegenwart von NaH zu *anti*-1HBu₂ in 48 % Ausbeute (Schema 2). Unabhängig davon, daß die freie OH-Gruppe noch durch den Ring schwingen kann, ist diese Verbindung optisch aktiv. Als Rest R, der ebenfalls durch den Ring schwingen kann, wählen wir die Methylgruppe: Die Reaktion von *anti*-1HBu₂ mit Methyljodid in Gegenwart von NaH lieferte *anti*-1MeBu₂ in 70 % Ausbeute. Die IR-spektroskopischen Befunde und die der Elementaranalyse waren in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Die Kristallstrukturanalyse von *anti*-1MeBu₂ ergab, daß eine der *n*-Butoxygruppen oberhalb und die andere sowie die Methoxygruppe unterhalb der Ringebene liegen (Abb. 1)^[6,7].