

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  $0.001 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ Å}^{-1}$  lagen.

Eingegangen am 24. Juli 1995 [Z 8242]

**Stichworte:** Lanthionine · Peptidmimetica

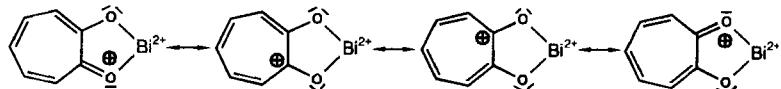
- [1] Für neuere Beispiele siehe a) M. Goodman, S. Ro, *Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, Vol. 1 (Hrsg.: M. E. Wolff), Wiley, New York, 1995, S. 803–861; b) H. Shao, Q. Zhu, M. Goodman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 790–791; c) R. Hirschmann, K. C. Nicolaou, S. Pietranico, J. Salvino, 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. Deusen, 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. Shuvayeva, 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. J. Scott, M. D. Walkinshaw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 365–371.
- [9] 1:  $C_{17}H_{22}N_2O_3S$ , Kristalle aus Ethylacetat; monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 12.041(6)$ ,  $b = 7.467(4)$ ,  $c = 22.20(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 118.59(4)^\circ$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.273 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_{\text{Mn}} = 0.197 \text{ mm}^{-1}$ ; 2162 gemessene Reflexe ( $I \geq 4.0 \sigma(I)$ );  $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$ ;  $R = 0.0428$ ;  $R_w = 0.0608$ ; maximale Restelektronendichte  $0.37 \text{ e \AA}^{-3}$ ; CH in berechneten Positionen. 2:  $C_{17}H_{22}N_2O_3S$ , Kristalle aus Ethylacetat; monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 6.228(3)$ ,  $b = 10.067(5)$ ,  $c = 14.548(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.89(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.334 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_{\text{Mn}} = 0.207 \text{ mm}^{-1}$ ; 2112 gemessene Reflexe ( $I \geq 4.0 \sigma(I)$ );  $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$ ;  $R = 0.0505$ ;  $R_w = 0.0704$ ; maximale Restelektronendichte  $0.34 \text{ e \AA}^{-3}$ ; CH in berechneten Positionen. Verwendetes Programm: Siemens SHELLXTL 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 Gruppenelktronen negativität verfügen, was bei substituierten Phenylresten oder ähnlichen aromatischen Systemen der Fall ist<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2, 3]</sup>. Viele der bis heute hergestellten Bismut(v)-Verbindungen sind fünffach koordiniert; mit der Synthese des Hexaphenylbismutat-Komplexanions konnte eine sechsfache Koordination des Bismut(v)-Ions erreicht werden<sup>[4, 5]</sup>. Tri(organo)bismutsulfonate und Tri(aryl)bismutdicarboxylate sind Verbindungen, bei denen eine fünf- bzw. siebenfache Koordination des Bismut(v)-Ions diskutiert wird<sup>[6–9]</sup>. 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, nichtbenzoide aromatische Systeme<sup>[10]</sup>. 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 gastrointestinale Krankheiten gelten<sup>[11]</sup>. 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. Diacetatotri(phenyl)bismut(v) **4** kann leicht aus Triphenylbismut und Essigsäure in Gegenwart von *tert*-Butylhydroperoxid in Ether hergestellt werden<sup>[12]</sup>. Wir verwendeten die gleiche Methode, um Diacetatotri(*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)<sup>[13]</sup>. **3** hat eine verzerrt pentagonal-bipyramidal Struktur; die Grundfläche der Pyramide wird von einer Tolygruppe (C17) und den beiden Tropolonringen, die um 11.7° gegeneinander verdreht sind, gebildet.

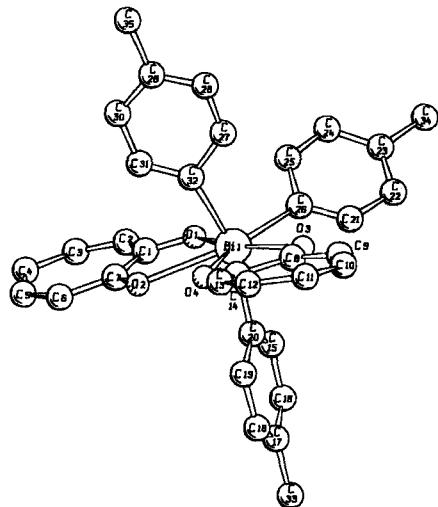


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Bi(1)-O(1) 2.317(16), Bi(1)-O(2) 2.498(15), Bi(1)-O(3) 2.310(16), Bi(1)-O(4) 2.456(14), Bi(1)-C(20) 2.215(23), Bi(1)-C(26) 2.156(24), Bi(1)-C(32) 2.119(28), O(1)-C(1) 1.266(31), O(2)-C(7) 1.316(33), O(3)-C(8) 1.286(26), 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 Bismutatom 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 Elektronenzug 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 Diacetatotri(phenyl)bismut(v) **4** mit 5-Nitrotropolon **5**<sup>[14]</sup>. Di(*O,O'*-5-nitrotropolonato)tri(phenyl)bismut(v) **6** ist ebenfalls luftstabil und zeigt eine ähnliche verzerrt pentagonal-bipyramidal Struktur wie **3**, wenngleich sie symmetrischer als diese aufgebaut ist (Abb. 2)<sup>[15]</sup>. Die Tropolonringe sind hierbei

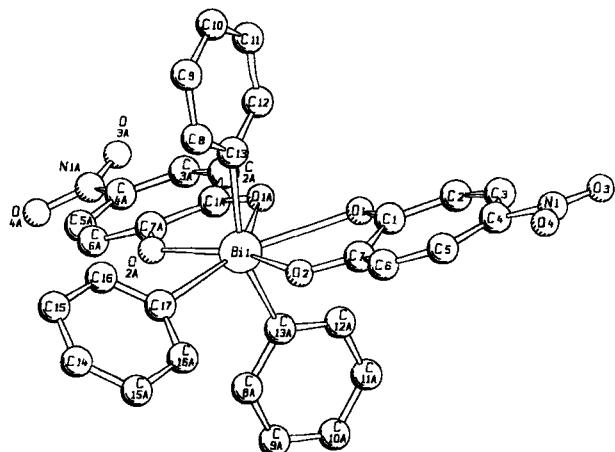


Abb. 2. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Bi(1)-O(1) 2.594(14), Bi(1)-O(2) 2.315(15), Bi(1)-C(13) 2.141(18), Bi(1)-C(17) 2.391(39), Bi(1)-O(1A) 2.594(14), Bi(1)-O(2A) 2.315(15), Bi(1)-C(13A) 2.141(18), O(1)-C(1) 1.243(27), O(2)-C(7) 1.282(30); O(1)-Bi(1)-O(2) 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 Å. Die Bindungsverhältnisse zwischen den Tropolonsauerstoffatomen und dem Bismutatom 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<sup>[16]</sup>. Letzteres wird auch im IR-Spektrum der Komplexe an der Verschiebung der C=O-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet. Grund dafür ist die Entschirmung der Liganden durch den Elektronenzug 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 Abgeschirmtheit des Bismut(v)-Kations liegt. Somit sind die beiden Verbindungen **3** und **6** geeignet, um Studien über biologische Eigenschaften dieser Komplexbklassen 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 Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 578, 136.
- [3] A. Schmuck, J. Buschmann, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1180.
- [4] D. Hellwinkel, G. Kilthau, *Justus Liebigs 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,  $\alpha = 76.29(6)$ ,  $\beta = 82.58(6)$ ,  $\gamma = 77.48(6)$ °,  $V = 1475.1$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.63$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 712$ ; 5164 Reflexe mit  $3 < 2\theta < 50.0$ °, 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.  $R = 0.087$ ,  $R(w) = 0.071$ . Restelektronendichte max. 2.00, min.  $-2.85$  e Å $^{-3}$ . SynTex-R3-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -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,  $V = 3123.5$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.64$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1504$ ; 3493 Reflexe mit  $3 < 2\theta < 52.5$ °, 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,  $6.8 < 2\theta < 20.3$ °,  $R = 0.058$ ,  $R(w) = 0.044$ . Restelektronendichte max. 1.26, min.  $-1.70$  e Å $^{-3}$ . AED-II-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -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**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 200 MHz):  $\delta = 2.27$  (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{-PH}$ ), 6.76 (m, 2H,  $p\text{-Tr.}$ ), 7.19 (d, 6H,  $m\text{-Ph}$ ), 7.22 (m, 4H,  $\sigma\text{-Tr.}$ ), 7.24 (m, 4H,  $m\text{-Tr.}$ ), 7.81 (d, 6H,  $\sigma\text{-Ph}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 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 $^{-1}$  ( $\text{C=O}$ ), korrekte C,H-Analyse. Spektroskopische Daten für **6**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 200 MHz):  $\delta = 7.16$  (dd, 4H,  $\sigma\text{-5-NTr.}$ ), 7.36 (m, 3H,  $p\text{-Ph}$ ), 7.50 (dd, 6H,  $m\text{-Ph}$ ), 7.92 (dd, 6H,  $\sigma\text{-Ph}$ ), 8.41 (dd, 4H,  $m\text{-5-NTr.}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 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 $^{-1}$  ( $\text{C=O}$ ), korrekte C,H,N-Analyse.

## Asymmetrische Erkennung von $\alpha$ -Aminosäurederivaten durch ein Homooxacalix[3]aren: Konstruktion einer pseudo- $C_2$ -symmetrischen Verbindung aus einem $C_3$ -symmetrischen Makrocyclus

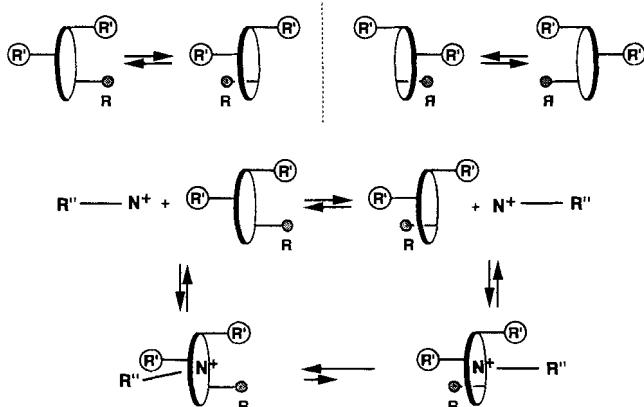
Koji Araki, Kousuke Inada und Seiji Shinkai\*

Die  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe primärer Alkylammonium-Ionen ( $\text{RNH}_3^+$ ) 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  $C_2$ -Symmetrieroberfläche 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<sup>[11]</sup>. Ein chirales Gastmolekül wechselwirkt mit den homotopen Seiten solcher chiralen Wirtverbindungen gleichartig. Daher ist für die enantioselektive Erkennung von  $\text{RNH}_3^+$ -Ionen eine chirale Wirtverbindung von Vorteil, die eine  $C_2$ -Achse und ein dazu senkrecht 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  $\text{K}^+$ - oder  $\text{RNH}_3^+$ -Ionen. In der Tat binden einige chirale [18]Krone-6-Derivate racemische Substrate mit  $\text{NH}_3^+$ -Gruppen mit hoher Enantioselektivität<sup>[12]</sup>. Hier beschreiben wir, wie ein entsprechendes Wirtmolekül zur asymmetrischen Erkennung aus einem Homooxacalix[3]aren hergestellt werden kann.

Als Ausgangsverbindung wählten wir 7,15,23-Tri-*tert*-butyl-25,26,27-trihydroxy-2,3,10,11,18,19-hexahomo-3,11,19-trioxa-calix[3]aren **1H<sub>3</sub>**<sup>[3]</sup>, das  $C_3$ -symmetrisch ist<sup>[4]</sup> und eine hohe Affinität zu  $\text{RNH}_3^+$ -Ionen aufweist<sup>[5]</sup>. Wenn man die H-Atome zweier zueinander *anti*-ständiger OH-Gruppen durch sperrige Substituenten  $\text{R}'$  ersetzt, so daß die Rotation der Phenyleneinheiten verhindert wird, und das H-Atom der dritten OH-Gruppe durch einen kleinen Rest  $\text{R}$  substituiert, entsteht eine optisch aktive Verbindung *anti*-1 $\text{IRR}'_2$ , 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*-1 $\text{IRR}'_2$  es sich nähert – auf dieselbe chirale Umgebung. Insofern ist *anti*-1 $\text{RR}'_2$  „pseudo- $C_2$ -symmetrisch“.



Schema 1. Schematische Darstellung der Bindung von  $\text{RNH}_3^+$  ( $\text{R}''\text{-N}^+$ ) an ein pseudo- $C_2$ -symmetrisches Substrat.

Bekanntlich kann die Rotation der Phenyleneinheiten in **1H<sub>3</sub>** durch Substituenten am O-Atom, die sperriger als *n*-Propyl sind, unterbunden werden<sup>[5a]</sup>. Für unsere Studie verwendeten wir den *n*-Butylrest ( $\text{R}' = \text{Bu}$ ), um eine starre Konformation zu erhalten. So reagiert **1H<sub>3</sub>** mit *n*-Butyliodid in Gegenwart von NaH zu *anti*-1 $\text{HBu}_2$  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  $\text{R}$ , der ebenfalls durch den Ring schwingen kann, wählten wir die Methylgruppe: Die Reaktion von *anti*-1 $\text{HBu}_2$  mit Methyliodid in Gegenwart von NaH lieferte *anti*-1 $\text{MeBu}_2$  in 70 % Ausbeute. Die IR-spektroskopischen Befunde und die der Elementaranalyse waren in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Die Kristallstrukturanalyse von *anti*-1 $\text{MeBu}_2$  ergab, daß eine der *n*-Butoxygruppen oberhalb und die andere sowie die Methoxygruppe unterhalb der Ringebene liegen (Abb. 1)<sup>[6, 7]</sup>.