

(6 mL) und ein Magnetrührstab wurden in einem Handschuhkasten in ein Reagensglas gegeben, welches mit einem Schraubverschluss mit Teflonseptum abgedichtet wurde. Nach Zugabe von *N*-Methylanilin (1.1 mmol) mittels einer Spritze wurde das Reaktionsgemisch 5 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe einer gesättigten NaCl-Lösung wurde die organische Phase mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Heptan: EtOAc = 10:1).

Stille-Kupplungen: In einem Handschuhkasten wurden 4-Bromacetophenon (0.34 oder 0.042 mmol), Me_3SnPh (0.36 oder 0.050 mmol), und 1,3,5-Trimethoxybenzol (interner Standard) in 0.6 mL C_6D_6 gelöst. Nach Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums wurden der Palladacyclus **1** (0.00013 oder 0.0021 mmol, 0.04 Mol-% bzw. 5.1 Mol-%) und $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ (0.00084 oder 0.0072 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch mit 0.04 Mol-% Katalysator wurde ca. 15 h auf 120 °C erhitzt, das mit 5.1 Mol-% Katalysator 4 h auf 100 °C. Die Gesamtausbeute und die Menge an nicht umgesetztem Substrat wurde durch Vergleich der nach diesen Reaktionszeiten aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren mit den anfänglichen Spektren ermittelt.

Eingegangen am 9. April 1996 [Z 9002]

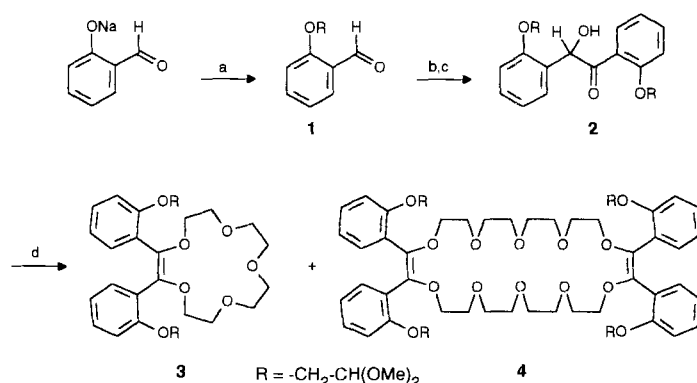
Stichworte: Aminierungen · Katalyse · Kreuzkupplungen · Palladiumverbindungen

- [1] V. N. Kalinin, *Synthesis* **1992**, 413; b) R. F. Heck, *Acc. Chem. Rev.* **1979**, 12, 146.
 [2] W. J. Thompson, J. Gaudino, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 5237.
 [3] a) M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Chem. Lett.* **1983**, 927; b) J. Louie, F. Paul, J. F. Hartwig, *Organometallics*, im Druck; c) J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609; d) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5969; e) A. S. Guram, S. L. Buchwald, *ibid.* **1994**, 116, 7901; f) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1348; g) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1133.
 [4] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2357; b) G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hughes, A. O. King, T. R. Verhoeven, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 8151.
 [5] a) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Brossmer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1848; b) W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priemeier, M. Beller, H. Fischer, *ibid.* **1995**, 107, 1989 bzw. **1995**, 34, 1844.
 [6] Eine Übersicht über die organische Chemie von Palladacyclen findet sich in: A. D. Ryabov, *Synthesis* **1985**, 233.
 [7] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1995**, 14, 3030.
 [8] Kristallstrukturdaten für **3**: $0.19 \times 0.27 \times 0.48 \text{ mm}^3$, triklin, $P1$ (Nr. 2), $a = 9.379(1)$, $b = 11.287(1)$, $c = 13.573(2) \text{ Å}$, $\alpha = 70.13(1)$, $\beta = 83.68(1)$, $\gamma = 69.239(9)^\circ$, $V = 1263.6(7) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.424 \text{ g cm}^{-3}$. Datensammlung bei $T = -82^\circ\text{C}$ unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ Å}$, $\mu = 8.08 \text{ cm}^{-1}$); ω -2 θ -Scan-Methode mit $2\theta_{\text{max}} = 52.6^\circ$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisations-effekte, nicht jedoch für Absorptionseffekte korrigiert. Wasserstoffatome wurden in Differenzelektronendichtekarten lokalisiert und isotrop verfeinert. Von 5350 gemessenen Reflexen waren 5122 unabhängig und 4889 mit $I > 3.00 \sigma(I)$. 425 Reflexe wurden unter Verwendung der Daten mit $I > 3.00 \sigma(I)$ nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix verfeinert; $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.023$; $R_w = [(\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2) / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.034$; größtes Minimum und Maximum in der letzten Differenz-Fourier-Synthese: -0.66 bzw. 0.49 e/Å^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-85“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
 [9] a) N. N. Lyalina, S. V. Dargina, A. N. Sobolev, T. M. Buslaeva, I. P. Romm, *Koord. Khim.* **1993**, 19, 57; b) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, New York, **1991**.
 [10] Wir haben kürzlich gezeigt, daß Zwischenstufe **4** in Einklang mit kinetischen Daten für die oxidative Addition von Arylhalogeniden an **2** ist: J. F. Hartwig, F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5373.
 [11] Bei Verwendung von reinem **1** erhielten wir Suzuki-Kupplungsprodukte in mäßiger Ausbeute; der Umsatz war allerdings geringer als der in Lit. [5] berichtete. Mit **2** werden die Suzuki-Produkte dagegen in hoher Ausbeute gebildet. Wir haben unsere Untersuchungen auf Stille-Kupplungen konzentriert, die in hohen Ausbeuten verliefen.

Seitenarmbeteiligung bei der Vier-Komponenten-Templatsynthese eines [30]Krone-10-Derivates**

Andreas Merz*, Oliver Schneider und Laszlo Parkanyi

Wegen des Kation-Templateffektes^[1] werden makrocyclische Kronenether mittlerer Größe durch Cycloalkylierung oft mit sehr guten Ausbeuten gebildet (auch ohne Verdünnungsprinzip und unabhängig davon, ob es sich um einen α,ω -Ringschluß oder um die Reaktion mehrerer kleiner Komponenten handelt, wie etwa bei der selektiven Bildung der homologen $[3n]$ Kronen-*n* aus Oxiran^[2]). Für die Herstellung sehr großer Kronenether ist der Templateffekt weniger effektiv und schwer vorherzusagen^[3–5]. Bei Synthesen von [15]Krone-5-Derivaten aus zwei Komponenten, z.B. von Benzokronen aus Catecholen und Tetraethylglycoldisulfonaten, werden gelegentlich kleinere Mengen der „dimeren“ [30]Krone-10 gefunden^[6,7]. Hier berichten wir über die Synthese des 30gliedrigen Kronenethers **4**, der aus dem substituierten Benzoin **2** und Tetraethylglycoldimesylat^[8] statt der erwarteten bibracchialen („BIBLE“^[9]) [15]Krone-5 **3** entstand (Schema 1).



Schema 1. Synthese des 30gliedrigen Kronenethers **4**. a) $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2$, DMF, 100 °C, 2 d; b) $\text{Me}_3\text{SiCN/ZnBr}$; c) 1. LDA/THF, 2. 1.3. $\text{MeOH/kat. Bu}_4\text{NF/SiO}_2$; d) $\text{MesOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2\text{OMes}$, KOH-Pulver, THF.

2 wurde nach einer Methode von Hünig et al.^[10] hergestellt. Der Ringschluß erfolgte in THF, wobei das intermediäre, orangefarbene Endiolat von **2** mit KOH als Base erhalten wurde^[11]. Zur Isolierung des vermeintlichen **3** wurde das ölige Rohprodukt mit einer Lösung von NaClO_4 in THF behandelt, wobei sich der entstehende, kristalline Niederschlag überraschend als Dinatrium-Komplex $4 \cdot 2 \text{ NaClO}_4$ erwies, der durch FAB-MS über die Ionen $[M + \text{Na}]^+$ und $[M + 2 \text{ Na}^+ + \text{ClO}_4^-]$ identifiziert werden konnte. Aus dem Komplex wurde [30]Krone-10 **4** gewonnen. Sowohl von **4** als auch vom Dinatriumkomplex konnten die Strukturen im Kristall bestimmt werden (Abb. 1)^[12]. Das nicht rein erhaltene **3** wurde massenspektrometrisch identifiziert und liegt nach HPLC nur zu 2–3 % vor.

[*] Prof. A. Merz, O. Schneider
 Institut für Organische Chemie der Universität
 D-93040 Regensburg
 Telefax: Int. +941/943 4505
 E-mail: andreas.merz@chemie.uni-regensburg.de
 Dr. L. Parkanyi
 Central Research Institute for Chemistry
 Hungarian Academy of Sciences
 H-1525 Budapest (Ungarn)

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

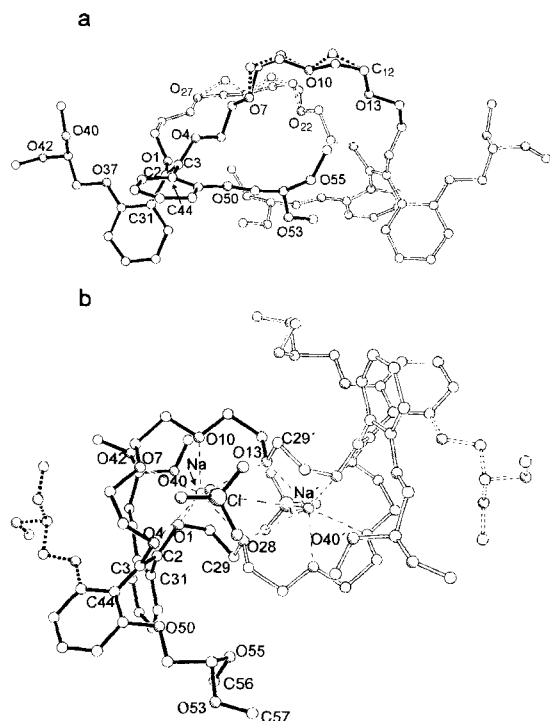
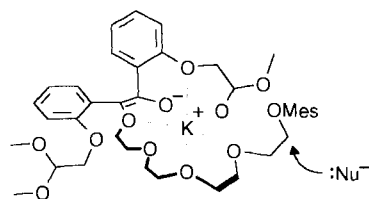


Abb. 1. Strukturen von a) **4** und b) $4 \cdot 2 \text{NaClO}_4$ im Kristall. Die nicht durchgezogenen Strukturteile sind zu den durchgezeichneten symmetrieäquivalent bezüglich einer C_2 -Achse (**4**) bzw. eines Inversionszentrums ($4 \cdot 2 \text{NaClO}_4$). Bei **4** ist eine thermische Fehlordnung in den Bereichen O7 bis C12 und O22 bis C27 eingezeichnet. Im Komplex existiert eine Fehlordnung bezüglich der Position der Acetalgruppen an der Phenylgruppe an C3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å bzw. °): **4**: C2-C3: 1.331(2), C3-O4: 1.385(2), O1-C2: 1.392; C2-C3-O4: 123.6, C3-C2-O1: 123.9, C3-C2-C31: 122.9, C2-C3-C37: 122.9, O1-C2-C31: 113.5, O4-C3-C37: 113.0, $4 \cdot 2 \text{NaClO}_4$: Na-O1: 2.430(4), Na-O4: 2.508(5), Na-O7: 2.413(5), Na-O10: 2.392(5), Na-O13: 2.736(5), Na-O (ClO₄): 2.263(3), O1-C2: 1.427(2), C2-C3: 1.338(2), C3-O4: 1.426(2), C3-C2-O1: 118.6(5), C3-C2-C31: 123.9(4), O1-C2-C3: 117.5(4), C2-C3-O4: 116.8(5), O4-C3-C44: 117.6(4), C3-C2-C31: 125.6(4).

Für die überraschende weitgehende Unterdrückung der Bildung von **3** müssen die Acetalseitengruppen verantwortlich sein.



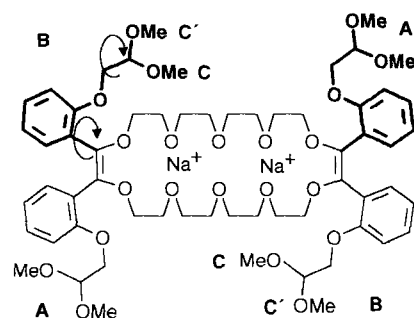
Schema 2. Postulierte Reaktionszwischenstufe in der Synthese von **3** und **4**; Nu^- = Endiolat von **2**.

Als Reaktionszwischenstufe schlagen wir den in Schema 2 dargestellten Komplex vor: Nach dem ersten Alkylierungsschritt kann sich die endständige, substituierte Phenylgruppe so zum podandartig komplexierten Kation drehen, daß die Enolatstruktur zu einer Quasi-[18]Krone-6-Struktur geschlossen wird. Somit wird das nucleophile Zentrum für den direkten Ringschluß blockiert, und die nach außen orientierte Mesyloxyethylgruppe steht für die Alkylierung eines zweiten Endiolatnucleophils zur Verfügung. Nach dieser Vorstellung sollte auch die Größe des Templat-Ions einen Einfluß haben: In der Tat sinkt mit NaOH die Ausbeute an **4** auf 30 % gegenüber 50 % mit KOH (HPLC-Analyse).

Ein weiterer interessanter Effekt der Acetalseitengruppen betrifft die Konformationsdynamik von $4 \cdot 2 \text{NaClO}_4$. Oberhalb Raumtemperatur sind die ^1H -NMR-Signale der Kronenethermethylengruppen verbreitert (400 MHz). Die maximale Signalverbreiterung wird bei etwa -20°C beobachtet, wobei auch alle anderen Signale im Spektrum einbezogen sind. Das verbreiterte Singulett der acht Methoxygruppen spaltet bei -60°C in zwei

Signale auf, deren Hochfeldanteil bei -80°C nochmals aufspaltet. Bei -90°C wird nur noch die Auflösung der Signale verbessert. Auffällig ist die Aufspaltung der Signale der aromatischen Protonen in zwei Sätze im Verhältnis von ca. 3:1.

Hieraus schließen wir auf eine Lariatwechselwirkung^[9] der Acetalgruppen mit dem komplexierten Kation. Das ungewöhnliche dynamische Verhalten oberhalb Raumtemperatur kann als inter- oder intramolekularer Kationenaustausch interpretiert werden. Unabhängig von diesen konformativen Bewegungen des großen Kronenetherhinges können zwei wichtige Rotationsprozesse an der Peripherie unterschieden werden: die Rotation der Arylgruppen um die Bindung zur Doppelbindung und die Rotation der Acetalgruppen um die $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OCH}_3)_2$ -Bindung (Schema 3).



Schema 3.

Das Einfrieren der Rotation der Arylgruppen würde, wie in Schema 3 gezeigt, die D_{2h} -Symmetrie nach C_i erniedrigen. In dieser Struktur befinden sich zwei diagonal ober- und unterhalb der Ringebene liegende Acetalgruppen in der Nähe der komplexierten Natriumionen, was zu paarweise unterschiedlichen Acetalgruppen (A und B) führt. Das Einfrieren der zweiten Rotation kann mit der Bindung je eines der beiden Methoxysauerstoffatome in B an ein Na^+ -Ion einhergehen, was zur paarweisen Nichtäquivalenz der Methoxygruppen (C und C') führte. Die nicht komplexierenden äußeren Methoxygruppen (A) können weiterhin frei rotieren. Auch der freie Ligand zeigt unterhalb -20°C Signalverbreiterungen, die auf die $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Signale beschränkt bleiben: Alle Signale der Seitengruppen bleiben bis -90°C scharf.

Interessanterweise ähnelt die Struktur von $4 \cdot 2 \text{NaClO}_4$ im Kristall (Abb. 1 b)^[12] der aus dem NMR-Spektrum abgeleiteten Tieftemperaturkonformation, wenn auch die Abstände zwischen den Natriumionen und den am nächsten stehenden Sauerstoffatomen (O40 und O40') der Seitengruppen mit 5.32 Å viel zu lang für eine bindende Wechselwirkung sind. Der zentrosymmetrische 30gliedrige Kronenetherherring ist stufenartig durch die Bindungen O13-C29' und O28-C29 in zwei Halbkronen geteilt, die jeweils ein Na^+ -Ion enthalten. Die Na^+ -Ionen sind etwas aus der Ebene der fünf Sauerstoffatome in Richtung der von entgegengesetzten Seiten koordinierenden ClO_4^- -Ionen verschoben. Die Sauerstoffatome O13 und O28 werden von den Natriumionen geteilt. Die Sauerstoffatome O40 und O40' zweier diagonal angeordneter Acetalgruppen befinden sich über dem jeweiligen Halbring, während die beiden anderen nach außen zeigen. Wie in Abbildung 1 b gezeigt, gibt es eine thermische Fehlordnung bezüglich der peripher angeordneten Seitengruppen (O50 bis C56), was die Aufspaltung der Signale der aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum bei -90°C erklärt. Der C_2 -symmetrische freie Ligand **4** (Abb. 1 a) hat eine konkave Kronenetherstruktur mit ausschließlich *gauche*-orien-

tierten Ethylendioxygruppen. Der Hohlraum wird durch die Acetalseitengruppen zweier diagonal (auf der gleichen Ringseite) angeordneter Arylgruppen ausgefüllt.

Die nah verwandten Strukturen von Dibenzo-[30]kronen-10^[13] und dessen Dinatriumkomplex^[14] sind seit langem bekannt. Die Struktur des Grundkörpers [30]Krone-10 wurde erst kürzlich röntgenographisch bestimmt^[15]. Von diesen Strukturen unterscheiden sich die von **4** und **4** · 2 NaClO₄ stark wegen der supramolekularen Beteiligung der Seitengruppen.

Experimentelles

1: Das Natriumsalz des Salicylaldehyds [**11**] (35.0 g, 0.24 mmol) und Bromacet-aldehyddimethylacetal (40.0 g, 0.24 mol) werden in wasserfreiem DMF (400 mL) 48 h bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von 2 N NaOH (150 mL) wird mit Ether extrahiert und fraktionierend destilliert. Ausbeute: 14.9 g (30%), schwach gelbliches Öl. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.48 (s, 6 H, OCH₃), 4.13 (d, 2 H, -CH₂-, J = 5.2 Hz), 4.77 (t, 1 H, -HC=), 6.99 (dd, 1 H, H₃), 7.05 (dt, 1 H, H₅), 7.54 (ddd, 1 H, H₄), 7.84 (dd, 1 H, H₆), 10.51 (s, 1 H, CHO). Weitere Kopplungskonstanten: J_{3,4} = 8.4 Hz, J_{3,5} = 0.8 Hz, J_{4,5} = 7.6 Hz, J_{4,6} = 1.8 Hz, J_{5,6} = 7.6 Hz.

2: Aus **1** (7.80 g, 25.0 mmol) wird nach Lit. [10] das O-Trimethylsilylcyanhydrin hergestellt und ohne weitere Reinigung mit LDA in THF lithiert. Bei -78 °C tropft man nochmals die gleiche Menge **1** in THF zu und läßt auf Raumtemperatur (RT) erwärmen. Man versetzt (unter Stickstoff) mit Na₂CO₃-Lösung und extrahiert mit Ether. Das nach Entfernen des Ethers erhaltene Öl (11.0 g) wird in Methanol gelöst und 48 h über Tetrabutylammoniumfluorid auf Kieselgel (Fluka Nr. 86876) bei RT gerührt. **2** erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 1/1) als farbloses Öl (8.01 g, 76%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.45, 3.46, 3.47, 3.50 (4 s, 12 H, OCH₃), 3.90, 3.92, 4.00, 4.03 (4d, 4 H, Ar-O-CH₂-, J = 5.2 Hz), 4.59 (d, 1 H, CHO, J = 6.6 Hz), 4.65, 4.76 (2t, 2 H, -CH-OMe), 6.05 (d, 1 H, -CHOH) 6.70–7.57 (m, 8 H) (die Signale der Seitenarme sind wegen der unterschiedlichen Verknüpfung und wegen Diastereotopie aufgespalten).

4: Das Benzoin **2** (1.26 g, 3 mmol), Tetraethylenglycoldimesylat (1.05 g, 3 mmol) und KOH-Pulver (1.70 g, 30 mmol) werden 24 h in wasserfreiem THF (20 mL) unter Rückfluß (unter Stickstoff) gekocht. Nach Einengen wird mit CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Aus der organischen Phase erhält man ein gelbliches Öl (1.14 g, 67%), das in THF (8 mL) gelöst und mit NaClO₄ (171 mg, 195 mmol) in THF (5 mL) versetzt wird. Nach Übersichten der Reaktionslösung mit Pentan kristallisiert der Komplex **4** · 2 NaClO₄: 340 mg, 30% (Schmp. 153–155 °C), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.40 (s, 24 H, OCH₃), 3.75, 3.80, 3.96, 3.91 (m, 40 H, 4 breite Signale, Kronen-H, Ar-O-CH₂), 4.70 (t, 4 H, -CH(O-Me)₂), 6.75 (t, 4 H, arom. H₃), 6.76 (d, 4 H, arom. H₃), 7.07 (dd, arom. H₆), 7.18 (ddd, arom. H₄). Zur Isolierung des freien Liganden **4** löst man den Komplex in CH₂Cl₂ und wäscht gründlich mit Wasser. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Öl kristallisiert nach Zugabe von etwas Ether. **4**: 153 mg, 56% (Schmp. 84–86 °C), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.29 (s, 24 H, OCH₃), 3.65, 3.71 (m, 24 H, innere Kronenether-H), 3.95 (m, 8 H, =C-OCH₂), 3.98 (d, 8 H, Ar-O-CH₂), 4.77 (t, 4 H, -CH(OMe)₂), 6.65 (dt, 4 H, arom. H₅), 6.76 (dd, 4 H, arom. H₃), 7.02 (dd, arom. H₆), 7.11 (ddd, 4 H, arom. H₄).

Eingegangen am 6. Mai,
veränderte Fassung am 5. Juli 1996 [Z 9099]

Stichworte: Cyclisierungen · Enolate · Kronenether · NMR-Spektroskopie · Templatsynthesen

- [1] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn in *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1992, S. 108.
- [2] J. J. Dale, K. Daasvatn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 295.
- [3] R. Chênevert, L. D'Astous, *J. Heterocycl. Chem.* 1986, 23, 1785.
- [4] A. Vitali, B. Masci, *Tetrahedron* 1989, 22, 1319.
- [5] H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. Engen, Y. X. Shen, J. Sze, H. Zhang, M. D. Gibson, Y. Delaviz, S.-H. Lee, S. Liu, L. Wang, D. Nagkevar, J. Rancourt, L. T. Taylor, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 2186.
- [6] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 7017.
- [7] A. Merz, M. Rauschel, *Synthesis* 1993, 797.
- [8] A. Merz, *Angew. Chem.* 1977, 89, 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977, 16, 467.
- [9] G. W. Gokel, J. E. Trafton in *Cation Binding by Macrocycles*, Marcel Dekker, New York, 1990, S. 253; F. R. Fronczek, R. D. Gandour, *ibid.*, S. 311.
- [10] K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig, G. Wehner, *Chem. Ber.* 1979, 112, 2045; S. Hünig, G. Wehner, *ibid.* 1979, 112, 2062.
- [11] A. Merz, A. Karl, T. Futterer, N. Stacherdinger, O. Schneider, J. Lex, E. Luboch, F. Biernat, *Liebigs Ann. Chem.* 1994, 1199.
- [12] Kristallstrukturanalysen: **4** und **4** · 2 NaClO₄ zeigten selbst bei 77 K nur geringe Streukraft. Die Daten für **4** wurden bei dieser Temperatur erfaßt.

4 · 2 NaClO₄ unterlag beim Abkühlen einer reversiblen, unvollständigen Phasenumwandlung, weshalb die Datenerfassung bei Raumtemperatur erfolgte. Die Strukturen wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Turbo-Diffraktometer mit MoKα, λ = 0.71069 Å, ω/2θ-Abtastung mit Direkten Methoden (SHELXS 86) bestimmt, Verfeinerung gegen F² (SHELXL 93); die Wasserstoffatome wurden mit idealisierten Positionen berechnet. **4**: C₆₀H₈₄O₂₂ (M = 1157.3), Kristalldimensionen 0.30 × 0.20 × 0.15 mm, monoklin, P2₁/c, a = 14.379(3), b = 15.180(3), c = 17.005(3) Å, β = 90.95(3)°, V = 3711.2(13) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.255 g cm⁻³, T = 128(2) K, μ = 0.178 mm⁻¹; 4596 Reflexe, 4445 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 4392 mit I > 2σ(I), 482 Parameter wurden verfeinert, R₁ = 0.093, wR₂ = 0.231, max./min. Restelektronendichte 0.739/–0.613 e Å⁻³. Die Positionen der C-Atome im mittleren Bereich des Kronenethers sind in zwei statisch besetzte aufgespalten. Der (C52, O53...C56)-Strukturteil zeigt eine Rotationsfehlordnung und konnte nicht vollständig gelöst werden. **4** · 2 NaClO₄: C₆₀H₈₄O₃₀Cl₂Na₂ (M = 1402.2), Kristalldimensionen 0.21 × 0.18 × 0.15 mm, monoklin, C2/c, a = 24.017(2), b = 10.101(1), c = 25.012(1) Å, β = 91.98(1)°, V = 6064.2(8) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.268 g cm⁻³, T = 145(2) K, μ = 0.096 mm⁻¹; 13 132 Reflexe, 6605 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 5525 mit I > 2σ(I), 466 Parameter wurden verfeinert, R₁ = 0.053, wR₂ = 0.162, max./min. Restelektronendichte 0.634/–0.361 e Å⁻³. Wegen des niedrigen Daten/Parameter-Verhältnisses konnte die Struktur nur durch folgende Festlegungen verfeinert werden: des Perchlorattetraeders, der C-C- und C-O-Bindungslängen im Kronenether und in den Acetalseitengruppen und der Phenylgruppen als starre Gruppen. Fehlordnung: (O50, C51...C56)-Gruppen in beiden ortho-Positionen mit dem Besetzungsfaktor 0.5. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen **4** und **4** · 2 NaClO₄ wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-124 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

[13] M. A. Bush, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 345.

[14] J. D. Owen, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1831.

[15] M. C. Bheda, J. S. Merola, W. A. Woodward, V. J. Vaseduvan, H. W. Gibson, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 1694.

Durch einen μ-Oxidieisen(III)-Komplex katalysierte Hydroxylierung eines Arylliganden mit H₂O₂ und O₂

Stéphane Ménage, Jean-Baptiste Galey, Georges Hussler, Michel Seité und Marc Fontecave*

In jüngster Zeit tauchten Dieisen-Carboxylato-Proteine als Vertreter einer neuen Klasse von Enzymen auf, in denen das aktive Zentrum zwei Eisenionen enthält, die durch eine Oxo- oder Hydroxobridge sowie durch eine oder zwei von Glutamat- oder Aspartatresten gebildete Carboxylatobrücken verbunden sind^[1]. Die Methan-Monooxygenase setzt nicht nur Methan zu Methanol um, sondern auch eine große Zahl von Alkanen, Alkenen und aromatischen Verbindungen^[2]. Die Ribonucleotid-Reduktase oxidiert endogenes Tyrosin zum Tyrosylradikal, das die Umwandlung des Ribonucleotids zum Desoxyribonucleotid einleitet^[3]. Das Eisenzentrum der Ribonucleotid-Reduktase vermag außerdem Hydroxylierungen zu katalysieren, wie die Umsetzung eines Tyrosinrestes, der durch ortsgerichtete Mutagenese in die Nähe des aktiven Eisenzentrums dirigiert wird, zum 3,4-Dihydroxyphenylalanin (dopa) zeigt^[4].

Unter der Vielzahl der entwickelten Modelle sind nur wenige in der Lage, Enzymaktivitäten wie die Hydroxylierung von

[*] Prof. M. Fontecave, Dr. S. Ménage
L.E.D.S.S., UMR 5616, Université J. Fourier
BP53X, F-38052 Grenoble Cedex 09 (Frankreich)
Telefax: Int. + 76514382

Dr. J.-B. Galey, Dr. G. Hussler, M. Seité
L'Oreal Research Center
1 avenue Eugène Schueller, F-93600 Aulnay sous bois (Frankreich)