

tiegel auf 1500 °C erhitzt, danach zunächst langsam mit 10 K h⁻¹ auf 600 °C und schließlich schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Überschüssiges Al wurde mit verd. wäsr. HCl entfernt. Die Nebenprodukte (AlB₂, Al₄C₃) ließen sich unter dem Mikroskop leicht abtrennen.

Eingegangen am 29. Mai 1996 [Z 9164]

Stichworte: Aluminiumcarbidcarborat · Borverbindungen · Carbaborate · Strukturaufklärung

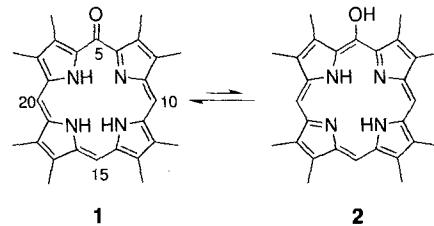
- [1] R. Riedel, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 549–560.
- [2] a) A. I. Kharlamov, T. I. Duda, V. V. Fomenko, *AIP Conf. Proc.* **1991**, *231*, 512–514; b) R. J. Oscroft, P. H. A. Roebuck, D. P. Thompson, *Br. Ceram. Trans. J.* **1995**, *94*, 25–27; c) J. I. Jeong, B. M. Lim, J. H. Moon, J. H. Hong, J. S. Kang, Y. P. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1994**, *12*, 873–877.
- [3] a) J. A. Kohn, G. Katz, A. Giardini, *Z. Kristallogr.* **1958**, *111*, 53–60; b) G. Will, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2335–2337; c) A. J. Perrotta, W. D. Townes, J. A. Potenza, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1223–1228.
- [4] a) F. Wöhler, H. S. Cläre Deville, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1857**, *101*, 75; b) H. Biltz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 297.
- [5] V. I. Matkovich, J. Economy, R. F. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2337–2340.
- [6] Z. Inoue, H. Tanaka, Y. Inomata, *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 3036–3040.
- [7] A. J. Pyzik (Dow Chemical), US-A 5 298 468 A, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 40639]; R. J. Hoffman, C. S. Hart (Dow Chemical), US-A 5 021 368 A, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 237630].
- [8] Auf der Basis der mit Filmmethoden bestimmten Elementarzelle ($a = 5.90$, $c = 15.9$ Å) konnte kein Strukturmodell entwickelt werden. Für die Subzelle mit $a' = 3.405$ Å ($= a/\sqrt{3}$), die sich aus den intensitätsstarken Reflexen ergibt, wurde jedoch in der Raumgruppe *P6₃/mmc* ein Modell gefunden ($wR2(I) = 0.048$, $R1(F) = 0.020$, 122 Reflexe, 14 Parameter). In diesem Strukturmodell ist ein Al-Atom trigonal-bipyramidal koordiniert [Al-C 1.97 (3 \times), 2.53 Å (2 \times)]. Wie von Verbindungen mit ähnlichen Strukturen bekannt (Al₄C₃, Al₅C₃N), befindet sich das Al-Atom nicht in der Ebene des Dreiecks, sondern ist zu einer der Spitzen der Bipyramide hin verschoben, so daß seine Umgebung auch als ein verzerrtes Tetraeder beschrieben werden kann. In der Subzelle kann diese Verschiebung durch eine Fehlordnung von Al in Richtung der z -Achse simuliert werden ($wR2(I) = 0.030$, $R1(F) = 0.013$). Basierend auf dem Modell der Subzelle wurden für die Überstruktur mehrere Modelle mit tetraedrischer Al-Koordination entwickelt. Eine zufriedenstellende Verfeinerung war in der Raumgruppe *P3₁c1* möglich (Einkristall: 0.7 \times 0.7 \times 0.03 mm, $M_r = 383.34$, $a = 5.900(2)$ Å, $c = 15.900(2)$ Å, $V = 479.0(2)$ Å³, Raumgruppe *P3₁c1* (Nr. 165), $Z = 6$, $\rho = 2.66$ g cm⁻³, CAD4 (Nonius), Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/20$ -Scan, $2^\circ < \theta < 32.5^\circ$ ($\pm h, \pm k, l$), keine Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit SHELXS86, Verfeinerung mit SHELX93, 584 unabhängige Reflexe (439 mit $I > 2\sigma(I)$), 36 Parameter, $wR2(I) = 0.057$, $R1(F) = 0.023$). Von den sechs trigonal-bipyramidal koordinierten Al-Atomen besetzen vier geordnet eine vierzählige Lage (4d), die beiden übrigen unter Fehlordnung eine weitere vierzählige Lage (4c) zur Hälfte, womit die teilweise Auflösung der Fehlordnung möglich wurde. Der Symmetriebau nach *P3₁c1* und die Annahme von Zwillingsmodellen (Inversionszwillinge, meroedrische Zwillinge) führten zu unbefriedigendem Konvergenzverhalten. Die vollständige Aufteilung aller sechs Al-Atome nach einem 1:1-Muster ist in einer trigonalen Raumgruppe nicht möglich. Zwar lassen sich komplexere Ordnungsmuster mit orthorhombischer oder monokliner Symmetrie und/oder größerer Elementarzelle herleiten, auf der Basis der vorliegenden Daten war aber keine befriedigende Verfeinerung möglich. Die Verfeinerung in *P3₁c1* ist daher als gute Näherungslösung zu betrachten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-380116 angefordert werden.
- [9] Einkristalle wurden mit WDX (wavelength-dispersive x-ray) analysiert. Es wurden keine Fremdelemente schwerer als Bor gefunden. Die quantitative Analyse ergab folgende Werte: Al ber. 42.8, gef. 42.5%; B ber. 14.3, gef. 10.2%; C ber. 42.8, gef. 47.3%. Die Abweichungen für B und C erklären sich durch die apparativ bedingte höhere Ungenauigkeit.
- [10] M. von Stackelberg, E. Schnorrenberg, *Z. Phys. Chem.* **1934**, *27*, 37–46.
- [11] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Less-Common Met.* **1990**, *158*, 239–245.
- [12] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart, **1981**.
- [13] M. Somer, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1664–1668.
- [14] P. Pykkö, Y. Zhao, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7753–7760.
- [15] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 1–13.
- [16] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *594*, 113–120.
- [17] M. Somer, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- [18] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1976**.
- [19] Siehe J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1988**.

Selbstorganisation kovalent verbrückter, supramolekularer Verbindungen mit definierter Struktur: die bemerkenswerte Redoxreaktivität 15-meso-substituierter 5-Oxoporphyrine**

Richard G. Khoury, Laurent Jaquinod, Daniel J. Nurco, Ravindra K. Pandey, Mathias O. Senge und Kevin M. Smith*

Die Synthese und Chemie organisierter supramolekularer Verbindungen wurde in jüngster Zeit intensiv bearbeitet. Im Vordergrund stehen dabei selbstorganisierte Makromoleküle, die supramolekulare Aggregate mit potentiellen biologischen oder katalytischen Eigenschaften liefern können^[1, 2]. Man hofft, daß solche biofunktionellen Systeme besondere biomimetische Funktionen aufweisen, z. B. Substrate auf molekularer Ebene in katalytisch aktiven Systemen diskriminieren oder als selektive Transportmoleküle fungieren können. Hier zeigen wir, daß speziell entworfene Oxoporphyrine (Oxophlorine) wegen ihrer Redoxeigenschaften eine reversible Selbstorganisation unter Bildung kovalenter C-C-Bindungen eingehen und supramolekulare Aggregate mit definierter Struktur liefern.

Eisenkomplexe der Oxophlorine **1** wurden als Intermediate beim Hämatabolismus zu Gallenfarbstoffen postuliert^[3]. Oxophlorine sind Porphyrinoide mit einer *meso*-Carbonylgruppe. In neutraler Lösung liegen sie in der Ketoform **1** und nicht in der Enolform **2** vor^[4]. In saurer Lösung oder in der Gegenwart zweiwertiger Metallionen ist die Enolstruktur günstiger,



während bei Anwesenheit dreiwertiger Metallionen wie Eisen(III) je nach pH-Wert entweder die Enol- oder die Ketoform vorliegt^[4]. Angesichts der bekannten Radikalchemie der Metalloxophlorine (niedrige Oxidationspotentiale)^[5] und der Tendenz der Radikale zu Verbindungen mit einzigartigen Strukturen zu dimerisieren^[6], entschlossen wir uns, einige *meso*-substituierte Oxophlorine zu synthetisieren und ihre chemische Oxidation zu regio- und stereoisomerenreinen Oligomeren zu untersuchen. Alle bekannten Radikaldimerisierungen der 5-Oxophlorine^[5, 6] verlaufen an der 15-Position. Das größte so herstellbare Oligomer ist daher ein Dimer. Für einen Zugang zu größeren Oligomeren und damit zu supramolekularen Verbin-

[*] Prof. Dr. K. M. Smith, R. G. Khoury, Dr. L. Jaquinod, D. J. Nurco, Dr. R. K. Pandey^[+], Dr. M. O. Senge^[++]

Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616-5295 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995
E-mail: smith@chem.ucdavis.edu

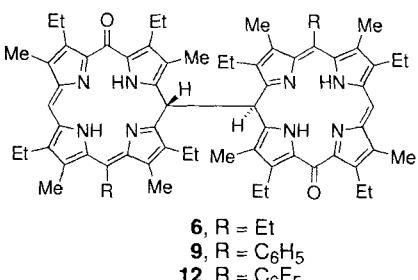
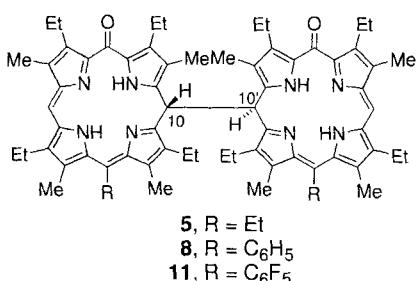
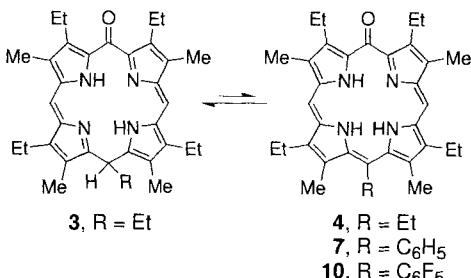
[+] Permanente Adresse: Department of Radiation Biology, Roswell Park Cancer Institute, Buffalo, NY 14263 (USA)

[+++] Permanente Adresse: Institut für Organische Chemie (WE02), Freie Universität Berlin, Takustraße 3, D-14195 Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-93-05577), von den National Institutes of Health (HL-22252), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

dungen planten wir die Synthese von 15-substituierten 5-Oxophlorinen. Wir hofften, daß die radikalische Oligomerisierung dieser Substrate an den Positionen 10 und 20 ablaufen würden. Durch die elektronischen Eigenschaften des 15-Substituenten sollten zusätzlich das Oxidationspotential der Oxophlorine und so auch die Bildung von supramolekularen Assoziaten leicht kontrolliert werden können.

Für die Synthese der Oxophlorine wurden mehrere Ansätze entwickelt^[7, 8]. Wir entschieden uns für die Anwendung der MacDonald-2+2-Kondensation und der Reaktion von 1,9-Diformyldipyrroketonen mit Dipyrromethan-1,9-dicarbonsäuren^[8]. Dieser Ansatz liefert einen leichten Zugang zu 15-substituierten 5-Oxophlorinen. Die Kondensation eines 1,9-Diformyldipyrroketons mit einer 5-Ethyldipyrromethan-1,9-dicarbonsäure^[9] lieferte das 15-Ethyl-5-isooxophlorin **3** als Hauptprodukt. Infolge der sterischen Spannung zwischen den 13-, 15- und 17-Substituenten lag diese Verbindung als Iso-Tautomer vor und nicht in der erwarteten Oxophlorin-Form **4**^[18b]. Inzwischen wurde ein Nebenprodukt dieser Synthese isoliert: das 10,10'-Bis(15-ethyl-10H-5-oxophlorin), das in den beiden isomeren Formen **5** und **6** vorliegen kann. 15-substituierte 5-Oxophlorine



könne also an den Positionen 10 (und 10') dimerisieren. Die Stereoisomere **5** und **6** sind sowohl in Lösung als auch als Festkörper stabil und können getrennt werden. Die Molekülstruktur von **5** wurde röntgenographisch bestätigt (Abb. 1)^[10a, c]. Die Moleküle von **5** bilden ein Kristallgitter aus alternierenden Säulen von gestapelten Dimeren und geordneten Cyclohexanmolekülen (nicht gezeigt).

Das 15-Phenyl-5-oxophlorin **7** wurde wie für **4** beschrieben synthetisiert. Unter den sauren Reaktionsbedingungen wurden

sowohl das Mono- als auch das Dikation des Oxophlorins **7** spektrophotometrisch beobachtet. Aufarbeitung des Reaktionsproduktes unter basischen Bedingungen und Behandlung mit Luft und Licht in CH₂Cl₂ (zur Beschleunigung der Dimerisierung) lieferten das neue Isooxophlorin-Dimer in 89% Ausbeute als Gemisch aus den Regioisomeren **8** und **9**. Abbildung 2 zeigt das UV/Vis-Absorptionsspektrum (CHCl₃). Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) wies auf unterbrochene Konjugation hin und zeigte Signale für austauschbare NH-Protonen bei $\delta = 13.46, 13.27, 13.25$ und 13.18 (je 2 H); die 10-H-Protonen gaben Signale bei $\delta = 5.35$ und 5.30 (je 2 H, zwei Isomere). Zur Dimerisierung des 15-Phenyl-5-oxophlorins wurde eine längere Reaktionszeit benötigt als beim 15-Ethylanalogon. Dies bestätigt, daß der 15-meso-Substituent das Oxidationspotential des Oxophlorin-Makrocycles beeinflußt. Die Dimerisierung des 15-Pentafluorophenyl-5-oxophlorins **10** verläuft noch langsamer. Bei Behandlung mit einem Oxidationsmittel wie [K₃Fe(CN)₆] war die Dimerisierung zum Regioisomerengemisch **11/12** bereits nach 20 Minuten abgeschlossen.

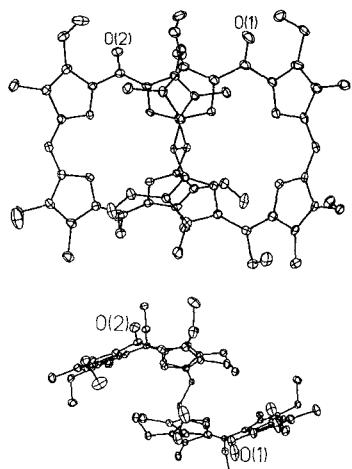


Abb. 1. Molekülstruktur des Isooxophlorin-Dimers **5** im Kristall. Oben: Aufsicht, unten: Seitenansicht. Ellipsoide mit 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

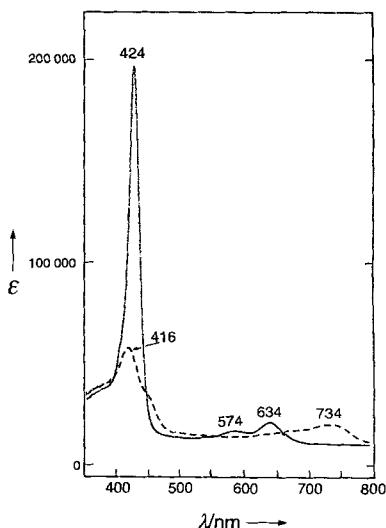
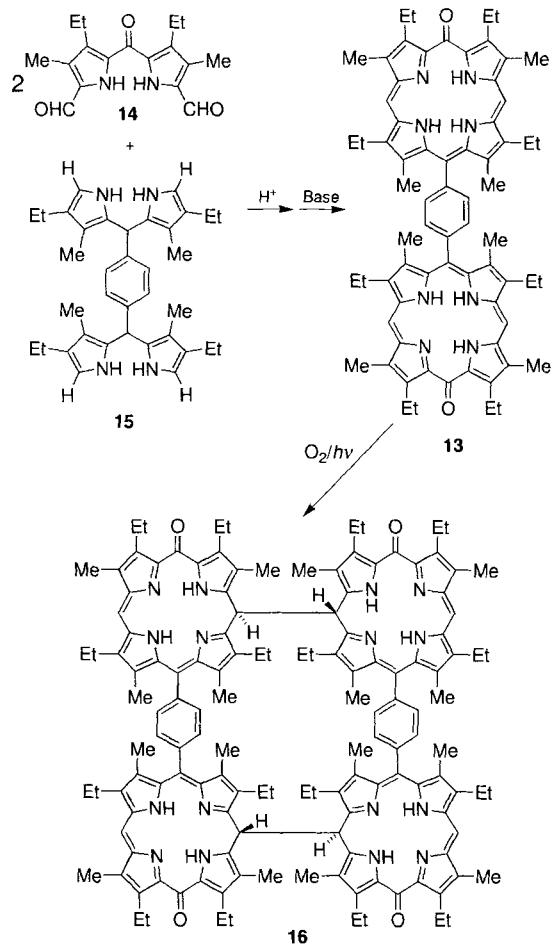


Abb. 2. UV/Vis-Spektren des Isooxophlorin-Dimers **8/9** (—) und des zweifach protonierten Oxophlorins **7** in CHCl₃ (—).

Nach der erfolgreichen oxidativen Dimerisierung der 15-substituierten 5-Oxophlorine versuchten wir, ein supramolekulares Oxophlorinsystem herzustellen. Das durch Kondensation des Diformyldipyrroketons **14** und des symmetrischen Bis(dipyrromethans) **15** erhaltene 5-Oxophlorindimer **13**^[12] wurde in einer oxidativen Dimerisierung zum Makrocyclus **16** in 93% Ausbeute umgesetzt. Dieser besteht aus vier, stereochemisch einzigartig



verknüpften Isooxophlorineinheiten. Das UV/Vis-Spektrum von **16** ähnelt dem in Abbildung 2A gezeigten, dem gegenüber die Banden allerdings blauverschoben sind ($\lambda_{\text{max}} = 378$, 654 nm). Das ^1H -NMR-Spektrum von **16** (CDCl_3) deutet auch hier auf die unterbrochene Konjugation im Makrocyclus hin und zeigt Signale für austauschbare NH-Protonen bei $\delta = 13.20$ und 12.85 (je 4 H) sowie das 10-H-Signal bei $\delta = 5.41$ (4 H). Die Molekülstruktur von **16** wurde ebenfalls röntgenographisch bestätigt (Abb. 3)^[10b, c]. Das Molekül weist eine helikale Struktur auf, wobei fehlgeordnete *n*-Hexanmoleküle die Helixfurchen ausfüllen (nicht gezeigt).

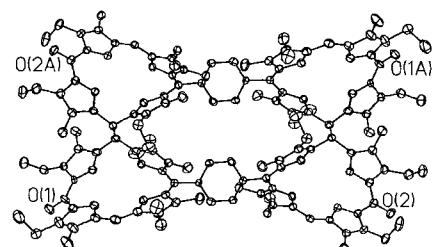


Abb. 3. Molekülstruktur des Isooxophlorin-Tetramers **16** im Kristall. Ellipsoide mit 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die radikalischen Dimerisierungen zu den Regiosomerenpaaren **8/9**, **11/12** und dem Tetramer **16** sind reversibel. Durch leichte Reduktion des Oxophlorinradikals^[5] und Behandlung mit Säure wird das protonierte Oxophlorin (UV/Vis-Spektrum: Abb. 2 B) erhalten. Wie bereits beschrieben, kann dieses quanti-

tativ in die Dimere oder Tetramere überführt werden. Bei Dimerisierung von **4**, **7**, **10** oder **13** sind die Signale für die inneren NH-Gruppen um $\Delta\delta = 15$ tieffeldverschoben (ein Anzeichen für die Unterbrechung des Porphyrinringstromes) und lassen sich mit D_2O in Et_3N austauschen. Die Protonen an den 10-Positionen geben ein ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 5.30$, und das ^{13}C -NMR-Signal für C-10 tritt bei $\delta = 40.0$ auf.

Die Struktureigenschaften von **16** sind einzigartig. Diese Verbindung ist ein bemerkenswertes Beispiel für ein robustes, selbstorganisiertes, supramolekulares System kovalentverknüpfter, nützlicher Chromophore mit definierter Struktur. Über die Metallkoordinations- und andere chemische Eigenschaften einiger dieser Verbindungen des Typs **16** werden wir an anderer Stelle berichten. Die meisten uns bekannten anderen synthetischen, supramolekularen Systeme, werden entweder irreversibel durch kovalente Bindungen stabilisiert oder nur dürtig durch relativ schwache Donor- oder Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten.

Ein eingegangen am 4. Juni,
veränderte Fassung am 29. Juli 1996 [Z9193]

Stichworte: Dimerisierungen · Porphyrinoide · Redoxreaktionen · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] Siehe z. B.: a) D. E. Robertson, R. S. Farid, C. C. Moser, J. L. Urbauer, S. E. Mulholland, R. Pidikiti, J. D. Lear, A. J. Wand, W. F. DeGrado, P. L. Dutton, *Nature (London)* **1994**, 368, 425; b) S. Anderson, H. L. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1096; D. W. J. McCallien, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6611; c) K. M. Smith, L. A. Kehres, J. Fajer, *ibid.* **1983**, 105, 1387; d) H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 772.
- [2] Siehe z. B.: *Supramolecular Assemblies—New Developments in Biofunctional Chemistry* (Hrsg.: Y. Murakami), Mita Press, Tokyo, **1990**; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 849.
- [3] P. O'Carra in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 123–150, zit. Lit.
- [4] A. H. Jackson, G. W. Kenner, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 302.
- [5] J.-H. Fuhrhop, S. Besecke, J. Subramanian, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 1.
- [6] Siehe z. B.: J.-H. Fuhrhop, S. Besecke, J. Subramanian, C. Mengersen, D. Riesner, D. Mauzeral, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7141; J.-H. Fuhrhop, E. Baumgartner, H. Bauer, *ibid.* **1981**, 103, 5854; A. L. Balch, B. C. Noll, S. L. Phillips, S. M. Reid, E. P. Zovinka, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4730.
- [7] Siehe z. B.: K. M. Smith in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 36, 40–41, 630, zit. Lit.; R. Bonnett, M. J. Dimsdale, G. F. Stephenson, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 564; G. H. Barnett, M. F. Hudson, S. W. McCombie, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 691.
- [8] a) P. S. Clezy, A. J. Liepa, G. A. Smythe, *Aust. J. Chem.* **1970**, 23, 603, 589; b) R. G. Khoury, L. Jaquinod, D. J. Nurco, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1996**, 1143.
- [9] D. A. Lee, J. M. Brisson, K. M. Smith, *Heterocycles* **1995**, 40, 131.
- [10] Kristallstrukturanalysen: a) **5**: Kristallabmessungen $0.56 \times 0.16 \times 0.10$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 14.893(3)$, $b = 18.165(4)$, $c = 25.214(5)$ Å, $\beta = 92.92(3)$ °, $V = 6812.2(24)$ Å 3 , $Z = 4$; 9980 gemessene Reflexe, davon 9206 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0218$, min./max. Restelektronendichte $-0.50/0.50$ e Å $^{-3}$, $\mu = 0.527$ mm $^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.140$ g cm $^{-3}$); $R_1 = 0.069$, $wR_2 = 0.209$ (822 Parameter). – b) **16**: Kristallabmessungen $0.56 \times 0.30 \times 0.20$ mm; monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $a = 36.106(5)$, $b = 17.4906(15)$, $c = 29.190(5)$ Å, $\beta = 123.501(9)$ °, $V = 15371.5(35)$ Å 3 , $Z = 4$; 10891 gemessene Reflexe, davon 10035 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0215$, min./max. Restelektronendichte $-0.69/0.76$ e Å $^{-3}$, $\mu = 0.811$ mm $^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.063$ g cm $^{-3}$); $R_1 = 0.086$, $wR_2 = 0.278$ (988 Parameter). – c) Die Intensitätsdaten für **16** wurden bei 130(2) K mit einem Siemens-P4-Diffraktometer gemessen (Drehanode, $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1.54178$ Å, $\theta/2\theta$ -Scan-Modus, $2\theta_{\text{max}} = 112$ °). Die Daten für **5** wurden bei 130(2) K mit einem Syntex-P2₁-Diffraktometer gemessen ($\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1.54178$ Å, $\theta/2\theta$ -Scan-Modus, $2\theta_{\text{max}} = 114$ °). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung aller Reflexe gegen F^2 verfeinert (Siemens SHELXTL V. 5.03). Die angegebenen R -Werte beziehen sich auf R_1 (für beobachtete Reflexe mit

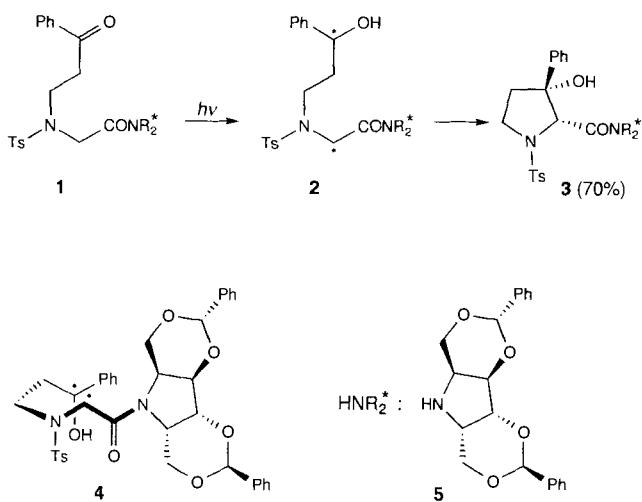
$I > 2\sigma$) und $wR2$ (für alle Daten). Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen plaziert und mit einem Reitermodell verfeinert. In der Struktur von 16 sind ein kleiner Teil des Tetramers und die *n*-Hexanmoleküle fehlgeordnet. Die Datensätze wurden hinsichtlich Absorptionseffekten korrigiert [11]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-101“ 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@chemcrys.cam.ac.uk).

- [11] S. R. Parkin, B. Moezzi, H. Hope, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 53.
 [12] a) J. L. Sessler, M. R. Johnson, S. F. Creager, J. C. Fettinger, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9310; b) R. K. Pandey, T. P. Forsyth, K. R. Gerzhevskie, J. J. Lin, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5315; c) R. Paollesco, R. K. Pandey, T. P. Forsyth, L. Jaquinod, K. R. Gerzhevskie, D. J. Nurco, M. O. Sengen, S. Licoccia, T. Boschi, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3869.

Selektive Photocyclisierung von Glycin in Dipeptiden**

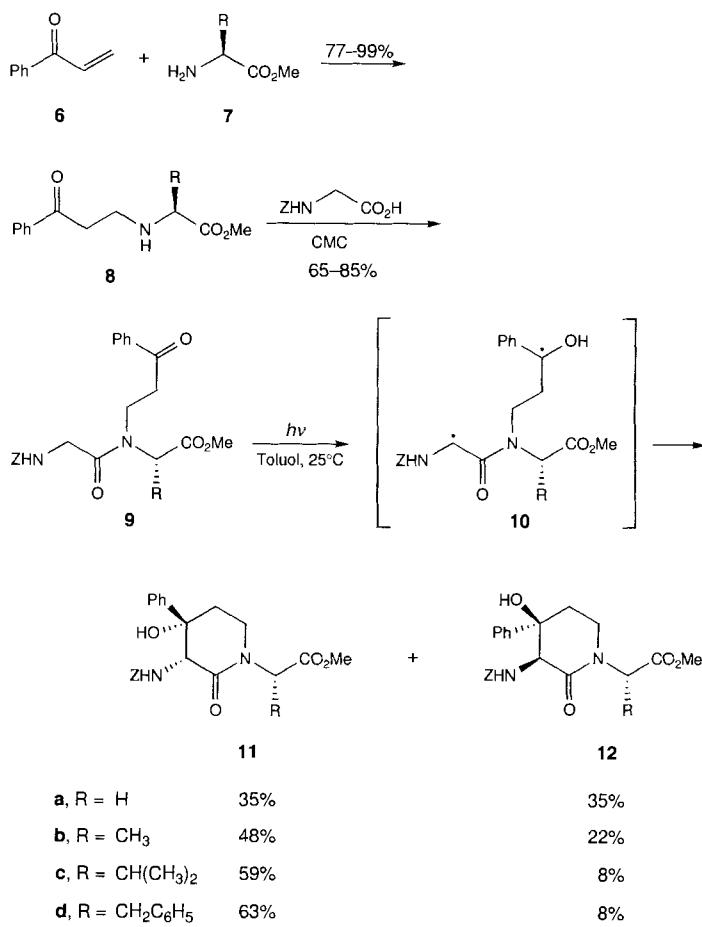
Caroline Wyss, Rohit Batra, Christian Lehmann,
Stefan Sauer und Bernd Giese*

Kürzlich haben wir gezeigt, daß aus dem substituierten Glycin **1** durch stereoselektive Photocyclisierung das Prolin **3** gebildet wird^[1]. Als Zwischenstufe tritt das Diradikal **2** auf, das bevorzugt über das Konformer **4** weiterreagiert. In dieser Konformation ist die sterische Abstoßung zwischen der Phenylgruppe und dem angebundenen chiralen Auxiliar **5** am geringsten (Ts = *p*-Toluolsulfonyl).



Wir haben nun festgestellt, daß sich stereoselektive Photoclysisierungen auch mit Dipeptiden durchführen lassen, bei denen die asymmetrische Induktion substratkontrolliert durch die α -

Aminosäure erreicht wird. Die Dipeptide werden durch Michael-Addition (**6 + 7 → 8**) und nachfolgender Peptidkupplung (**8 → 9**) hergestellt (Z = Benzyloxycarbonyl; CMC = *N*-Cyclohexyl-*N'*-(2-morpholinoethyl)carbodiimidmethyl-*p*-toluolsulfonat). Die Photolyse der Dipeptide **9a–d** liefert die δ -Lactame **11a–d** und **12a–d** in ca. 70% Gesamtausbeute^[22]. Die Strukturen der δ -Lactame wurde durch Kristallstrukturanalyse und Vergleich der NMR-Spektren bestimmt^[3].



Überraschend ist die hohe Regioselektivität^[4] der Sechsringbildung über das 1,6-Diradikal **10**. Ab-initio-Rechnungen^[5] der isomeren Radikale **13** und **15** liefern eine Erklärung: Diese Radikale entstehen durch H-Abstraktion aus dem tertiären Amid **14**, das ein Modell für das Dipeptid **9** ist. Die sterische Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe des tertiären Amids und der Esterfunktion führt in **14** zum Herausdrehen der Estergruppe aus der Amidebene. Wenn an der benachbarten α -Methylengruppe ein H-Atom abstrahiert wird (**14** \rightarrow **15**), wird diese Gruppe in die Peptidebene hineingedreht, und wegen der sterischen Wechselwirkung zwischen der N-Methylgruppe und dem Estersauerstoffatom ist das Radikal **15** 4.6 kcal mol⁻¹ ungünstiger als das isomere Radikal **13**, in dem diese sterische Abstoßung nicht auftritt. Das energetisch günstige Radikal **13** entspricht dem Diradikal **10**, das die δ -Lactame **11** und **12** gibt.

Die Regioselektivität scheint nicht nur von der unterschiedlichen Stabilität der Radikale, sondern auch von der Konformation der Ausgangsverbindungen abzuhängen. So ergaben Kraftfeldrechnungen^[6] mit dem substituierten Dipeptid **16**, daß in einer Vorzugskonformation der Abstand zwischen der Carbonylgruppe des Phenylketons in **9** und der *e*-Methylengruppe

[*] Prof. B. Giese, Dr. C. Wyss, Dipl.-Chem. R. Batra, Dr. C. Lehmann, Dipl.-Chem. S. Sauer

Institut für Organische Chemie der Universität
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)
Telefax: Int. + 61/267-1105

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und vom Bundesamt für Bildung und Wissenschaft gefördert. Frau Prof. M. Zehnder und Herrn M. Neuburger danken wir für die Durchführung der Kristallstrukturanalyse. C. W. dankt dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie für ein Stipendium. Wir danken der Firma Hoffmann-La Roche für die Bereitstellung des MOLOC-Kraftfeldprogramms.