

Derivat **10** wurde mit einer Probe verglichen, die man aus dem bekannten Toluolsulfonamid-Analogen erhielt [1, 3]. Die Verbindungen **11–13** sollten die gleiche Konfiguration wie **10** haben.

Eingegangen am 1. Juli 1996 [Z 9275]

Stichworte: Aminoalkohole • Asymmetrische Aminohydroxylierung • Carbamate • Katalyse

- [1] G. Li, H.-T. Chang, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 449–452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 451–454.
- [2] K. B. Sharpless, J. Rudolph, P. C. Sennhenn, C. P. Vlaar, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2991–2995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, Nr. 23/24.
- [3] G. Li, K. B. Sharpless, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 649–651.
- [4] K. B. Sharpless et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] H.-T. Chang, K. B. Sharpless, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483–2547.
- [7] D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1159–1171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1059–1070. Im ursprünglichen NMO-Prozess der AD-Reaktion wie auch in der Zweiphasen-Hexacyanoferrat-Variante erhöht der Ligand bei stärker gehinderten Olefinen die Umsatzgeschwindigkeit nicht merklich, nach unserem Wissen senkt er sie aber auch nicht.
- [8] Siehe Schema 2 in Lit. [2]. Im vorliegenden Fall ist X = COOR. Diese Vermutung wird durch unser Ergebnis (das nicht in den Tabellen aufgeführt ist) mit dem *trans*-Zimtsäuremethylester unterstützt, der mit *tert*-BuOCONClna als Oxidationsmittel das entsprechende BOC-geschützte Produkt mit nur 78% ee ergibt (99 und 94% ee in den Tabellen 1 bzw. 2 für die Umsetzung der gleichen Substrate mit den entsprechenden Benzyl- bzw. Ethyl-Carbamaten (R = Bn bzw. Et)).
- [9] E. Herranz, S. A. Biller, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3596–3598.
- [10] K. B. Sharpless, A. O. Chong, K. Oshima, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 177–179.
- [11] a) E. Herranz, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2257–2259; b) *Org. Synth.* **1983**, *61*, 85–93; c) *ibid.* **1983**, *61*, 93–97.
- [12] a) D. Guénard, F. Guéritte-Voegelein, P. Potier, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 160–167; b) F. Guéritte-Voegelein, D. Guénard, F. Lavelle, M.-T. Le Goff, L. Mangatal, P. Potier, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 992–998.
- [13] Es handelt sich hier anscheinend um einen Fehler: M. M. Campbell, G. Johnson, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 65–79.
- [14] Ein erneuter Blick auf die Ergebnisse früherer Experimente [9–11] zeigt, daß nur verschwindend geringe Mengen an Wasser eingesetzt wurden (2–4.5 Äquiv. bezüglich des Olefins (1% der gesamten Lösungsmittelmengen)), wahrscheinlich aufgrund von Bedenken, daß die $\text{O}_3\text{Os}=\text{NCOOR}$ -Spezies schneller zu OsO_4 hydrolysiert wird, als sie mit dem Olefin reagiert. Jedenfalls ist es ernüchternd zu erkennen, wie nahe man oft den „richtigen“ Bedingungen bei vielen unterschiedlichen Experimenten über die Jahre hinweg kommt und dennoch den Bereich verfehlt, innerhalb dessen der katalytische Umsatz brauchbar oder doch zumindest erkennbar ist. – Metallkatalysierte Redoxreaktionen sind von Natur aus Mehrstufenreaktionen, und die eigentliche Herausforderung bei ihrer Entwicklung besteht darin, Reaktionsbedingungen zu finden, unter denen jeder Schritt mit einer akzeptablen Geschwindigkeit ablaufen kann. Die Suche danach wird vor allem von der Erkenntnis geleitet, daß Kompromisse unvermeidbar sind. Ein vorgegebener Satz von Reaktionsparametern kann nie für alle Teilreaktionen des Cyclus optimal sein. Der langsamste Schritt ist der umsatzbegrenzende, der somit auch die Höhe des Durchsatzes (der Umsatzgeschwindigkeit) des gesamten Systems begrenzt [15]. In bezug auf die Brauchbarkeit ist die Umsatzgeschwindigkeit (Aktivität) des Katalysators „nicht alles, sondern das Einzige“ (in Abwandlung eines Vince Lombardi zugeschriebenen Zitats zur Bedeutung des Siegens). – Die Komplexität und gegenseitige Abhängigkeit der Katalysezyklen bringt es mit sich, daß „vermeintlich“ kleine Veränderungen der Reaktionsbedingungen manchmal große Effekte auf die katalytische Aktivität haben. Dies trifft sicherlich für die osmiumkatalysierten Oxidationen von Olefinen zu, wo die maximale Umsatzgeschwindigkeit (t_{max}) nahezu immer mit der Geschwindigkeit der hydrolytischen Freisetzung des chelatisierten Diol- oder Aminoalkoholprodukts aus der Koordinationssphäre des Osmiums identisch ist. Dies ist wahrscheinlich der einfachste Schritt in der gesamten Reaktionsfolge, aber in der Katalyse ist per definitionem jeder Schritt des Cyclus von gleicher Wichtigkeit.
- [15] B. Bosnich, persönliche Mitteilung.
- [16] G. Schlingloff, H. H. Angert, G. Li, K. B. Sharpless, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Die Oxidation des Z-geschützten, aus Styrol erhaltenen Aminoalkohols (siehe *Experimentelles*) lieferte das Z-geschützte Arylglycin in ca. 80% Ausbeute bei gleichbleibender Enantiomerenreinheit. Über die Anwendungsbreite dieser zweistufigen Aminosäure-Synthese wird in Kürze berichtet: K. L. Reddy, G. Li, K. B. Sharpless, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Wir empfehlen hierfür *tert*-Butylhypochlorit, das nach M. J. Mintz, C. Walling, *Org. Synth. Coll. Vol. V* **1983**, 183–187, frisch hergestellt werden kann. Das so

erhaltene Produkt ist bei Lagerung unter Feuchtigkeitsausschluß bei ca. 4 °C bis zu einem Monat stabil. Käuflich erhältliches *tert*-Butylhypochlorit gab in manchen Fällen niedrigere Enantioselektivitäten und Ausbeuten, wahrscheinlich wegen unterschiedlich langer und/oder nicht wasserfreier Lagerung bei oder über Raumtemperatur.

- [19] Z.-M. Wang, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8302–8303.
- [20] a) M. T. Nuñez, V. S. Martin, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1928–1932; b) P. H. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *ibid.* **1981**, *46*, 3936–3938.
- [21] S. Hanessian, B. Vanasse, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1401–1406.
- [22] U. Schmidt, R. Meyer, V. Leitenberger, F. Stähler, A. Lieberknecht, *Synthesis* **1991**, 409–413.

Te₆, [Te₈Cl₁₈]²⁻ und [TeCl₃]⁻: Neue Tellur- und Chlorotellurato-Liganden in den Re₆-Clusterverbindungen Re₆Te₁₆Cl₁₈ und Re₆Te₁₆Cl₆**

Yuri V. Mironov, Michael A. Pell und James A. Ibers*

Professor Richard H. Holm gewidmet

Oktaedrische Re₆-Cluster sind wichtige Baueinheiten für rheniumhaltige Feststoffe^[1–5]. Während Halogenide und Chalkogenide wichtige Clusterkomponenten sind, ist die Chemie der Halogenidotelluratocluster der frühen Übergangsmetalle besonders bei Rhenium nicht entwickelt, wenn man dies mit dem vergleicht, was von den Schwefel- und Selenanaloga bekannt ist. Das sich entwickelnde Gebiet der Halogenidotelluratocluster weist wesentliche Unterschiede zu dem der Sulfido- und Selenidoderivate auf. So gibt es Halogenotelluratoliganden, die ohne Analoga im Schwefel- und Selen-system sind. In diesen Liganden weist Tellur meistens die Oxidationsstufe II auf^[6, 7]. Neutrale TeCl₂- und TeBr₂-Liganden sind in den Re₆-Clusterverbindungen Re₆(μ₃-Te)₆(μ₃-Cl)₂(TeCl₂)₂Cl₄ und [Re₆(μ₃-Te)₈(TeBr₂)₆]Br₂ enthalten^[8]. Es sind auch Te⁴⁺-Zentren aufweisende Halogenidotellur-liganden wie [TeCl₃]²⁺ in [Fe₂(CO)₆(Te₄)(TeCl₂)] bekannt^[9]. Wir beschreiben hier die Synthesen und Strukturen der neuen Feststoffe Re₆Te₁₆Cl₁₈ und Re₆Te₁₆Cl₆, die oktaedrische [Re₆Te₈]²⁺-Cluster enthalten, die über neue Tellur- und Chlorotelluratoliganden zu mehrdimensionalen Strukturen verknüpft sind.

Re₆Te₁₆Cl₁₈ kann als [(Re₆Te₈)(Te₈Cl₁₈)] angesehen werden, da die Verbindung [Re₆Te₈]²⁺-Cluster und [Te₈Cl₁₈]²⁻-Liganden enthält. Der [Re₆Te₈]²⁺-Cluster besteht aus einem Re₆-Oktaeder dreiwertiger Rheniumzentren, das sich in einem Würfel aus acht μ₃-Te²⁻-Liganden befindet. Die Re-Te-Bindungslängen liegen zwischen 2.674(2) und 2.691(2) Å, während die Re-μ₃-Te-Bindungen Längen zwischen 2.669(2) und 2.699(2) Å aufweisen. [Re₆Te₈]²⁺-Cluster kennt man von den Verbindungen Re₆Te₁₅ ([Re₆Te₈)(Te₇)]^[10, 11] und [Re₆Te₈(TeBr₂)₆]Br₂^[8] sowie vom [Re₆Te₈(CN)₆]⁴⁻-Anion^[12]. Zusätzlich zu vier μ₃-Te²⁻-Liganden wird jedes Rheniumzentrum des Re₆Te₈-Kerns vom bisher unbekannten [Te₈Cl₁₈]²⁻-Liganden über eine Re-Te-Bindung mit 2.638(2) Å Länge koordiniert. Jeder [Te₈Cl₁₈]²⁻-Ligand bindet sechs [Re₆Te₈]²⁺-Cluster (Abb. 1); das Verhältnis zwischen [Re₆Te₈]²⁺-Clustern und [Te₈Cl₁₈]²⁻-Liganden ist 1:1. Cluster und Liganden liegen in einer nahezu

[*] Prof. J. A. Ibers, Y. V. Mironov, M. A. Pell
Department of Chemistry, Northwestern University
Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Telefax: Int. + 847/491-2976
E-mail: iberns@chem.nwu.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation unterstützt (Grant DMR91-14934).

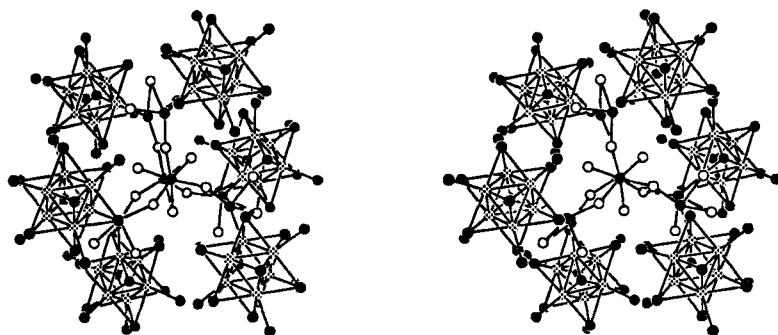


Abb. 1. Stereodarstellung der $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2+}$ -Ligandenumgebung in $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$. Jeder Ligand bindet an sechs $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$ -Cluster, und jeder Cluster ist über Te-Atome (nicht vollständig gebunden) an weitere fünf Liganden (nicht gezeigt) gebunden. Die Re-Zentren sind gepunktet, die Te-Zentren schwarz und die Cl-Zentren weiß dargestellt.

perfekten NaCl-Struktur vor, ähnlich der Anordnung von $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$ -Clustern und Te_7^{2-} -Liganden in $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$. Die Struktur von $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ ist also dreidimensional. Der $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Ligand kann formal in zwei Komponenten zerlegt werden: Die Komponente A besteht aus einer zentralen Te_2Cl_6 -Einheit, die aus einem Paar flächenverknüpfter TeCl_6 -Oktaeder aufgebaut ist, die Komponente B aus Te_2Cl_3 -Einheiten, die die A-Komponente mit zwei $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$ -Clustern verbrückt (Abb. 2).

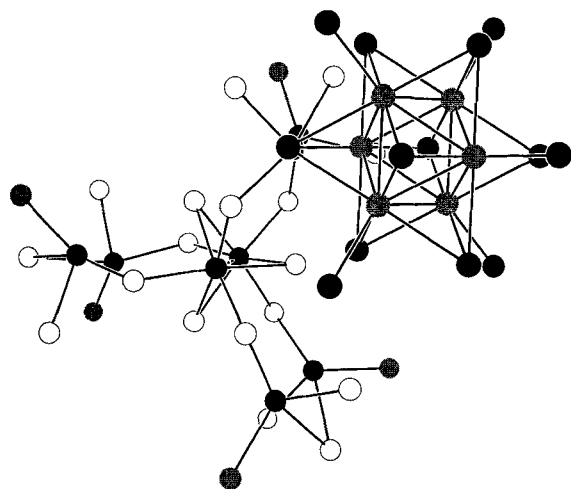


Abb. 2. Ansicht eines einzelnen an einen $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$ -Cluster gebundenen $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Liganden. Nicht vollständig gebundene Re-Zentren gehören zu anderen $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$ -Clustern, nicht vollständig gebundene Te-Zentren zu anderen $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Liganden. Re-Zentren sind als gepunktete, Te-Zentren als schwarze und Cl-Zentren als weiße Kreise dargestellt.

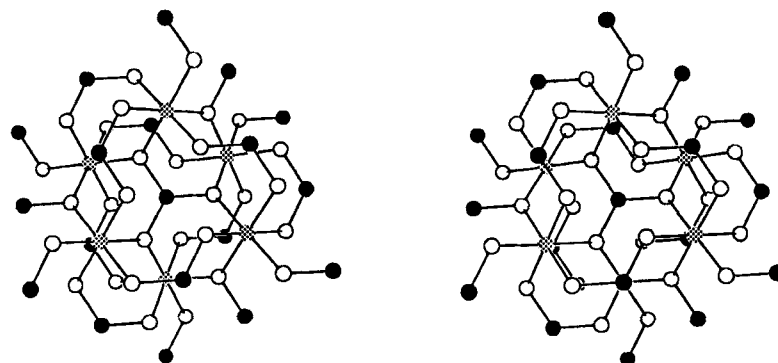


Abb. 3. Stereodarstellung der Konnektivität in $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$. Jeder $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Ligand besteht aus einer A-Komponente (Te_2Cl_6) und drei mit ihr über μ_2 -Cl-Atome B-Komponenten (Te_2Cl_3) verknüpfte. So bindet $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ insgesamt sechs Cluster. Schwarze Kreise = A-Komponente, weiße Kreise = B-Komponente, gepunktete Kreise = Re_6Te_8 -Cluster.

Pro A-Komponente sind drei B-Komponenten vorhanden, und daher sind sechs $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$ -Cluster an die A-Komponente gebunden (Abb. 3). Die Te-Te-Abstände in der A-Komponente betragen $3.11(1) \text{ \AA}$, was eine bindende Wechselwirkung nahelegt. Die $\text{Te}-\mu_2\text{-Cl}$ -Bindung ist $2.555(8) \text{ \AA}$ lang. Die A-Komponente kann daher als $[\text{Cl}_3\text{TeCl}_3\text{TeCl}_3]$ formuliert werden, in dem zwei Sätze von Cl_3 -Atomen zu den Komponenten A und B gehören; jede B-Komponente bindet zweifach an die A-Komponente über ein Cl-Atom pro Oktaeder. Die B-Komponente ist ein eckenverknüpftes Paar von TeCl_3 -Einheiten, Te_2Cl_3 oder $(\text{TeCl}_{0.5})_2$. Die Te-Cl-Bindungslängen in der B-Komponente betragen $2.323(7)$ und $2.860(7) \text{ \AA}$. Demgemäß kann der $[\text{Te}_8\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Ligand als $[(\text{Cl}_3\text{TeCl}_3\text{TeCl}_3)\{(\text{TeCl}_{0.5})_2\}_3]^{2-}$ mit Te^{2+} -Zentren geschrieben werden.

$\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ könnte man sich als $[(\text{Re}_6\text{Te}_8)(\text{Te}_6)(\text{TeCl}_3)_2]$ vorstellen, da die Verbindung aus $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$ -Clustern besteht, die über Te_6 - und $[\text{TeCl}_3]^-$ -Liganden verknüpft sind. Die Bindungslängen und -winkel im $[\text{Re}_6\text{Te}_8]^{2+}$ -Clusterkern, der eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse aufweist, ähneln denen in $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$. In $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ sind zwei an gegenüberliegenden Ecken des Re_6 -Oktaeders befindliche Rheniumzentren von $[\text{TeCl}_3]^-$ -Liganden überdacht (Abb. 4). Die vier verblei-

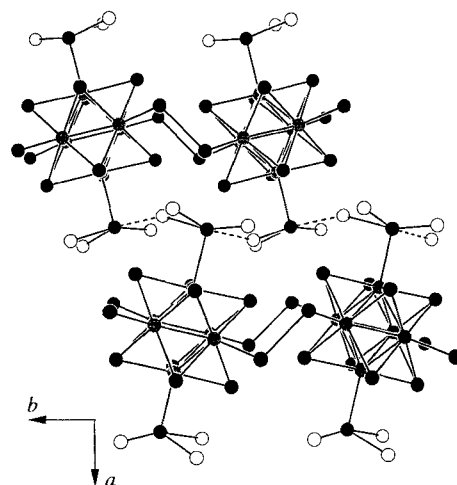


Abb. 4. Ansicht der Struktur von $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_{18}$ entlang $[001]$.

benden Rheniumzentren werden von neutralen Te_6 -Liganden überdacht. Diese weisen eine Sesselkonformation mit Te-Te-Bindungslängen auf, die zwischen $2.762(4)$ und $2.899(5) \text{ \AA}$ liegen. Die neutrale Te_6 -Spezies ist bisher weder in isolierter Form noch als Ligand bekannt. Das neutrale Molekül S_6 weist Sesselkonformation auf^[13]. Zu bekannten Te_6 -Einheiten gehören $[\text{Te}_6\text{I}_2]^{2+}$, Te_6^{2+} (Bootkonformation)^[14] und Te_6^{4+} ^[15, 16]. In der vorliegenden Struktur bindet jeder Te_6 -Sessel an vier $\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{TeCl}_3)_2$ -Cluster mit Re-Te-Abständen von $2.697(3)$ und $2.707(3) \text{ \AA}$, wobei ein zweidimensionales Netzwerk erzeugt wird (Abb. 5). Die vier rheniumgebundenen Te-Zentren des Te_6 -Sessels liegen in einer Ebene. Die Te-Cl-Bindungslängen in den $[\text{TeCl}_3]^-$ -Liganden betragen $2.387(8)$, $2.433(8)$ und $2.817(9) \text{ \AA}$. Das Chloratom mit der längeren Bindung zu Tellur wechselwirkt auch mit dem Te^{2+} -Zentrum eines $[\text{TeCl}_3]^-$ -Liganden einer angrenzenden Schicht, was zu einer

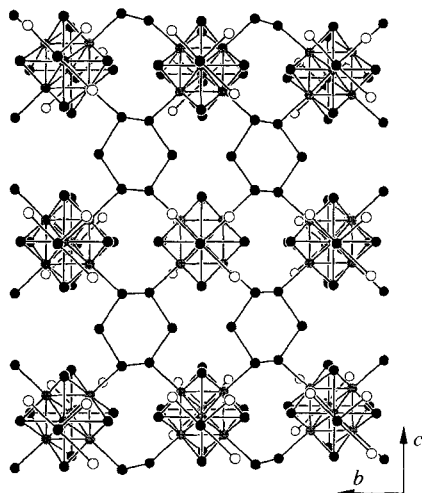


Abb. 5. Ansicht der Struktur von Re₆Te₁₆Cl₆ entlang [100].

quadratisch-planaren Geometrie um das Te²⁺-Zentrum führt (Cl₃Te...Cl = 3.028(9) Å, Cl-Te-Cl-Winkel = 84.5(3)–101.0(2)°). Eine quadratisch-planare Anordnung von Te²⁺-Zentren gibt es auch in Nb₂Te₈I₁₂^[6], wo jedes Te-Zentrum des [Te₂I₆]²⁻-Liganden eine quadratisch-planare Umgebung aufweist. Während der [TeI₃]⁻-Ligand in Mo₃Te₁₀I₁₀^[7] auftritt, sind sonst bisher keine [TeCl₃]⁻-Liganden charakterisiert worden.

Die Entdeckung dieser neuen, bemerkenswerten Liganden ist erstaunlich. Vorangegangene Untersuchungen des ReCl₅/Te-Systems führten zur Isolierung der Cluster Re₆(μ₃-Te)₆(μ₃-Cl)₂(TeCl₂)₂Cl₄^[8] bei ähnlichen Reaktionstemperaturen und zu Re₄Te₄(TeCl₂)₄Cl₈^[17] bei niedrigeren Reaktionstemperaturen. Die starke Abhängigkeit der Stöchiometrie, des Ligandentyps und der Strukturdimensionalität von den Reaktionsbedingungen in diesem System könnte bedeuten, daß die eher klassische Cluster-Chalkogenid-Chemie noch interessante neue Bereiche birgt.

Experimentelles

Re₆Te₁₆Cl₁₆ und Re₆Te₁₀Cl₆ wurden durch Reaktion von ReCl₅ und elementarem Te im Verhältnis 1:3 hergestellt. Die Synthese wurde in evakuierten Fused-silica-Ampullen bei 450 °C in einem Tag Reaktionszeit durchgeführt, worauf man mit 4 K h⁻¹ abkühlte, um das Kristallwachstum zu fördern. Die Reaktionsmischung wurde mit Acetonitril gewaschen und Einkristalle wurden nach ihrem Habitus getrennt gesammelt. Die Elementzusammensetzung jeder Verbindung wurde durch EDX-Analysen (energiedispersive Röntgenmikroanalyse) ermittelt.

Röntgenstrukturanalysen. Re₆Te₁₆Cl₁₆: schwarze, hexagonale Plättchen, Kristallabmessungen 0.32 × 0.30 × 0.21 × 0.046 mm³; trigonal, *D*_{3d}⁵-R₃c; *Z* = 6, *a* = 11.814(2), *c* = 54.46(1) Å, *V* = 6583(2) Å³ (*T* = 113 K). ρ_{ber} = 5.747 g cm⁻³; Picker-Diffraktometer: 2 θ_{max} = 53.11°; MoK α ; λ (K α) = 0.7093 Å; ω -Scanmode; 10788 gemessene davon 1537 unabhängige Reflexe, die alle in die Verfeinerung einbezogen wurden; Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (analytische Methode), μ = 280 cm⁻¹, min./max. Transmission 0.027/0.282; Strukturlösung mit Direkten Methoden [18]. Anisotrope Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen *F*² [19]. 62 Parameter; *R*_w(*F*²) = 0.197, *R*₁ = 0.068 für 1198 Reflexe mit *F*_o² > 2 σ (*F*_o²), Restelektronendichte 5.4 e Å⁻³.

Re₆Te₁₀Cl₆: Dunkelrote, nadelförmige Plättchen, Kristallabmessungen 0.010 × 0.025 × 0.133 mm³; orthorhombisch, *D*₂²-P₂1₂2, *Z* = 2, *a* = 18.15(2), *b* = 8.45(1), *c* = 10.67(1) Å, *V* = 1636(4) Å³ (*T* = 113 K) ρ_{ber} = 6.845 g cm⁻³; Picker-Diffraktometer: 2 θ_{max} = 51.98°; MoK α ; λ (K α) = 0.7093 Å; θ -2 θ -Scanmode; 8200 gemessene, davon 3242 unabhängige Reflexe, die alle in die Verfeinerung einbezogen wurden. Polarisations-, Lorentz und Absorptionskorrektur (analytische Methode), μ = 366 cm⁻¹, min./max. Transmission 0.200/0.394; Strukturlösung mit Direkten Methoden [18]. Anisotrope Volle-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen *F*² [19]. 127 Parameter; *R*_w(*F*²) = 0.104, *R*₁ = 0.047 für 2276 Reflexe mit *F*_o² > 2 σ (*F*_o²), Restelektronendichte = 3.2 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405812 bzw. 405813 angefordert werden.

Eingegangen am 9. Juli 1996 [Z9316]

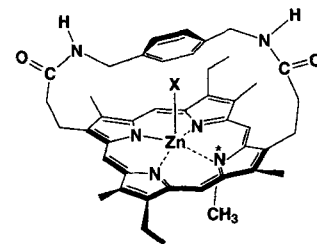
Stichworte: Cluster · Rheniumverbindungen · Strukturaufklärung · Tellurverbindungen

- [1] A. Perrin, M. Sergent, *New J. Chem.* **1988**, 12, 337–356.
- [2] O. M. Yaghi, M. J. Scott, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4778–4784.
- [3] J. R. Long, A. S. Williamson, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 248–251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 226–229.
- [4] J.-C. Gabriel, K. Boubekeur, P. Batail, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2894–2900.
- [5] J. R. Long, L. S. McCarty, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4603–4616.
- [6] A. Leist, W. Tremel, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1798–1799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1751–1752.
- [7] V. P. Fedin, H. Imoto, T. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1559–1560.
- [8] Y. V. Mironov, M. A. Pell, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2709–2710.
- [9] J. R. Eveland, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 841–843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 741–742.
- [10] F. Kläiber, W. Petter, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* **1983**, 46, 112–120.
- [11] V. E. Fedorov, N. V. Podberezskaya, A. V. Mischenko, G. F. Khudorozko, I. P. Asanov, *Mater. Res. Bull.* **1986**, 21, 1335–1342.
- [12] Y. V. Mironov, J. A. Cody, T. E. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [13] J. Donohue, A. Caron, E. Goldish, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3748–3751.
- [14] J. Beck, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 23–27.
- [15] R. C. Burns, R. J. Gillespie, Woon-C. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3086–3094.
- [16] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, 44, 405–409.
- [17] Y. V. Mironov, T. E. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [18] G. M. Sheldrick, in „*Crystallographic Computing 3*“ (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, London, **1985**, S. 175–189.
- [19] G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, im Druck.

Erkennung der Gängigkeit von Polypeptidhelices durch einen chiralen Metalloporphyrinrezeptor**

Katsuaki Konishi, Shu-ichi Kimata, Kiyoko Yoshida, Masanobu Tanaka und Takuzo Aida*

Die Erkennung der Sekundärstruktur biologischer wichtiger Makromoleküle durch synthetische Rezeptoren ist eines der faszinierenden und herausfordernden Ziele der biomimetischen und supramolekularen Chemie. Obwohl die Erkennung von DNA-Helices möglich ist^[1], gibt es kaum Beispiele für die Erkennung der Sekundärstruktur von gelösten Polypeptiden^[2]. Wir berichten hier, daß zum ersten Mal die Gängigkeit der Helix von Poly(glutaminsäure) (PGA)^[3] durch den chiralen Metalloporphyrinrezeptor **1a** erkannt werden kann. **1a** weist eine Schlaufe auf, die eine α,α' -Xylylendiamingruppe enthält,



1a X = OAc
1b X = Cl

[*] Prof. T. Aida, Dr. K. Konishi, S. Kimata, K. Yoshida, M. Tanaka
Department of Chemistry and Biotechnology
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5802-3363
E-mail: aida@chiral.t.u-tokyo.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministry of Education, Science, Sports and Culture (Japan) unterstützt (Grant-in-Aid Nr. 05234207). Die Verbindungen **1a**, **b** und **2a**, **b** wurden aus Mesoporphyrin II bzw. Etioporphyrin I mit enantiotopen Seiten hergestellt und weisen Chiralitätszentren an den alkylierten N-Atomen auf.