

**$\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\gamma$ -Lactame  
über  $TiCl_4$ -vermittelte Umsetzungen  
vinyloger Eisenformyl-Komplexe\*\***

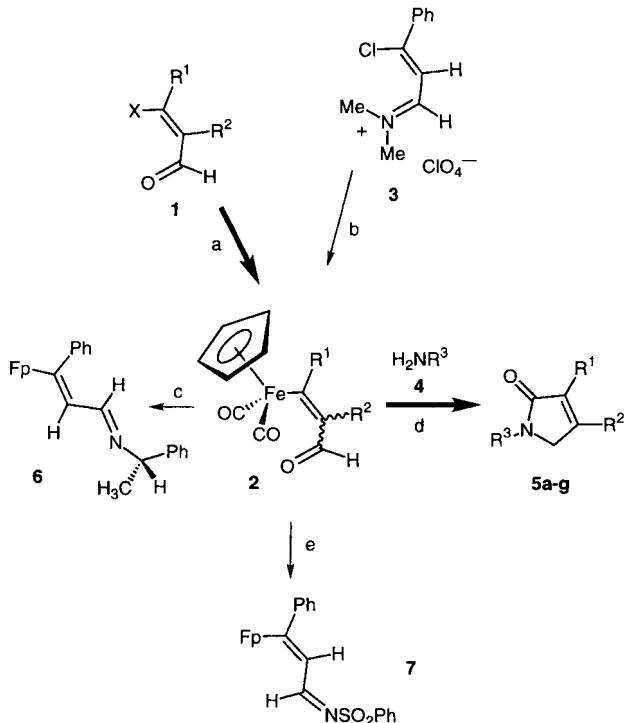
Karola Rück-Braun\*

Reaktionen, vor allem Dominoprozesse, die unter C-C-Bindungsknüpfung in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls ablaufen, sind von besonderem Interesse für die organische Synthese.<sup>[1]</sup> Dies trifft auch auf Reaktionen zu, die unter Einbau von Carbonylliganden organische Verbindungen liefern.<sup>[2, 3]</sup> Die spezielle elektronische Umgebung am Metallkomplexfragment bestimmt dabei, neben sterischen Faktoren, die Reaktivität gebundener funktioneller Gruppen und bietet die Möglichkeit zur gezielten Einflußnahme.

Vinyloge Eisenacylkomplexe sind bisher in der organischen Synthese kaum verwendet worden.<sup>[4]</sup> Die räumliche Nähe von Aldehydfunktion und Metallkomplexfragment in *cis*-konfigurierten Eisenformyl-Komplexen **2** lässt aufgrund der hier möglichen chelatisierenden Wechselwirkungen<sup>[3c, 5]</sup> ein spezifisches Reaktivitätsmuster erwarten. In dieser Arbeit wird über die Synthese vinyloger Formylkomplexe **2** aus  $\beta$ -Chlor- oder  $\beta$ -Bromvinylaldehyden **1** (Schema 1, Weg a) und über Umsetzungen *cis*-konfigurierter Verbindungen **2** mit donorsubstituierten primären Aminen **4** ( $H_2NR^3$ ) zu 2,5-Dihydro-1*H*-pyrrol-2-onen ( $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Lactamen) **5a–g** berichtet (Schema 1, Weg d).

Zur Herstellung der Eisenformyl-Verbindungen **2** wurden Ferrate [ $Cp(CO)_2FeM$ ] **FpM** mit  $M = Na, K$ <sup>[6]</sup> mit  $\beta$ -Chlor- oder  $\beta$ -Bromvinylaldehyden vom Typ **1** oder mit dem Iminiumsalz **3** (Schema 1) umgesetzt. Solche Aldehyde und Iminiumsalze sind nach Arnold und Zemlicka aus  $\alpha$ -Methylenketonen und Vilsmeier-Haack-Reagentien zugänglich.<sup>[7]</sup> So lässt sich (*Z*)-**1a** ( $X = Cl, R^1 = Ph, R^2 = H$ ) mit FpNa kinetisch kontrolliert in den *cis*-konfigurierten Komplex (*Z*)-**2a** umwandeln [81%, (*Z*)-**2a**:(*E*)-**2a** = 83:17 ( $R^1 = Ph, R^2 = H$ ); Schema 1]. Das Iminiumsalz **3**<sup>[8]</sup> ergibt dagegen mit FpK in einer thermodynamisch kontrollierten Additions-/Eliminierungsreaktion bevorzugt die *trans*-konfigurierte Verbindung (*E*)-**2a** [59%, (*Z*)-**2a**:(*E*)-**2a** = 10:90; Schema 1, Weg b]. Das im Rohprodukt zunächst noch vorliegende Iminiumsalz wird mit 15%iger NaOH in  $CHCl_3/H_2O$  hydrolysiert. Die Isomere können durch Chromatographie an Kieselgel getrennt und isomerenrein gewonnen werden. Die Konfigurationszuordnung gelang durch NOE-Messungen.

(*E*)-**2a** reagiert mit (*S*)-Phenylethylamin **4a** in Gegenwart von Triethylamin und  $TiCl_4$  nach Weingarten et al.<sup>[9]</sup> zum Aldimin **6**, welches nach wäßriger Aufarbeitung in 57% Ausbeute isoliert wurde (Schema 1, Weg c). Wird eine Lösung aus (*Z*)-**2a** (1.0 mmol), (*S*)-Phenylethylamin **4a** (1.05 mmol) und Triethylamin (2.3 mmol) in  $CH_2Cl_2$  bei 0 °C mit  $TiCl_4$  (1.0 mmol, 1 M Lösung in  $CH_2Cl_2$ ) versetzt und anschließend unter Argon bei Raumtemperatur gerührt, entsteht dagegen **5a** (Schema 1, Tabelle 1).<sup>[10]</sup> Dieses Produkt wird in der Koordinationssphäre des Eisens offenbar unter Angriff des primären Amins **4** auf die Formylgruppe, Einbau eines CO-Liganden sowie inter- oder intramolekularer Wasserstoffübertragung und Ringschluß gebildet. Die IR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsverlaufs zeigt anhand der Zunahme der Carbonylabsorption von **5a** bei 1680 cm<sup>-1</sup> und der Abnahme oder dem Verschwinden der C≡O-Streckschwingungsbanden von (*Z*)-**2a** bzw. dem da-



Schema 1. Fp =  $Cp(CO)_2Fe$ ; X = Br, Cl. a) FpNa, -78 °C, THF, 1 h; b) FpK, -78 °C, THF, 1 h, 59% [(*Z*)-**2a**:(*E*)-**2a** = 10:90]; c) Lösung von (*E*)-**2a** in  $CH_2Cl_2$ , bei 0 °C Zugabe von **4a** (1 Äquiv.),  $NEt_3$  (2.33 Äquiv.), nach 30 min 0.6 Äquiv.  $TiCl_4$  (1 M in  $CH_2Cl_2$ ), Raumtemp. (IR-Kontrolle), 57% **6**; d) 1.05 Äquiv. Amin **4**, 2.3 Äquiv.  $Et_3N$ , 0 °C (30 min), dann Zugabe von 1 Äquiv.  $TiCl_4$  (1 M in  $CH_2Cl_2$ ), Raumtemp. bis IR-Kontrolle vollständigen Umsatz anzeigen (18–24 h), wäßrige Aufarbeitung und anschließende chromatographische Reinigung; e) Reaktionsbedingungen: analog zu c) wurde (*Z*)-**2a** mit  $H_2NSO_2Ph$  (1 Äquiv.) umgesetzt, 94% **7**.

von abgeleiteten Aldiminintermediat bei ca. 2028 cm<sup>-1</sup> und 1978 cm<sup>-1</sup> nach 18–24 h den vollständigen Umsatz an. Die anschließende wäßrige Aufarbeitung hat somit keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktionskaskade.  $^1H$ -NMR-Spektren des Rohprodukts weisen nur die Signale von **5a** auf. Bei Abwesenheit von  $TiCl_4$  wird keine Reaktion zu **5a** beobachtet (IR-Kontrolle). Vorläufige Studien der Reaktion von (*Z*)-**2a** mit **4a** in Gegenwart von einem Äquivalent  $TiCl_4$  ergaben, daß auch bei Abwesenheit eines tertiären Amins, wie Triethylamin oder *N*-Methylmorpholin, keine Umsetzung zu **5a** stattfindet. Wird statt eines tertiären Amins ein mehrfacher Überschuß an primärem Amin eingesetzt, unterbleibt die Lactambildung ebenfalls, d. h. sowohl die Lewis-Säure Titan-tetrachlorid als auch das tertiäre Amin sind für den Ablauf der Reaktionskaskade entscheidend.<sup>[10]</sup>

Eine Reihe primärer Amine **4** reagiert mit (*Z*)-**2a** unter Standardbedingungen in Gegenwart von  $TiCl_4$  und Triethylamin ausschließlich zu den 2,5-Dihydro-2*H*-pyrrol-2-onen **5** (Tabelle 1, Beispiele 1–4). **5d** wird aus dem Aminosäure-hydrochlorid unter Zusatz von 3.3 Äquivalenten Triethylamin zum Reaktionsansatz in 44% Ausbeute erhalten (Schema 1, Beispiel 4). Im Fall von acceptorsubstituierten Aminen geringerer Basizität, wie Benzylamin, Anilin oder gar Benzolsulfonamid, zeigt die IR-spektroskopische und die dünnenschichtchromatographische Reaktionskontrolle die Überführung der Aldehydfunktion in die Imingruppierung, aber keine Lactambildung an. Die Verbindung **7** wurde nach wäßriger Aufarbeitung in 94% Ausbeute isoliert (Schema 1, Weg e).

Um den präparativen Anwendungsbereich auszuloten, wurden Reaktionen cyclischer Formylderivate **2b–d** mit (*S*)-Phe-

\* Dr. K. Rück-Braun

Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-55099 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/39-4786

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.  
Herrn H. Kolhorn danke ich für die NOE-Messungen.

Tabelle 1. Synthese vinyloger Eisenformyl-Komplexe **2** und  $\text{TiCl}_4$ -vermittelte Umsetzung zu 2,5-Dihydro-2H-pyrrol-2-onen **5** nach Schema 1.

Nr.	<b>2</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%] [a, f]	<b>5</b>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%] [d, f]
1	(Z)- <b>a</b>	Ph	H	81 [b, c]	<b>a</b>	(S)-CH(CH <sub>3</sub> )Ph	61
2	(Z)- <b>a</b>	Ph	H		<b>b</b>	tBu	80
3	(Z)- <b>a</b>	Ph	H		<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	56
4	(Z)- <b>a</b>	Ph	H		<b>d</b>	(R)-CH[CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]CO <sub>2</sub> Me	44 [e]
5	<b>b</b>			41	<b>e</b>	(S)-CH(CH <sub>3</sub> )Ph	31 [e]
6	<b>c</b>			81	<b>f</b>	(S)-CH(CH <sub>3</sub> )Ph	63
7	<b>d</b>			52 [b]	<b>g</b>	(S)-CH(CH <sub>3</sub> )Ph	55

[a] Nach Schema 1, Reaktionsweg a, wurden die vinylogen Eisenformyl-Komplexe **2** aus den entsprechenden  $\beta$ -Brom- oder [b] den  $\beta$ -Chlorvinylaldehyden und FpNa hergestellt. [c] (Z)-**2a**:(*E*)-**2a** = 83:17, Trennung der Isomere durch Flash-Chromatographie. [d] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Chromatographie an Florisil oder [e] Kieselgel. [f] Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

nylethylamin **4a** untersucht (Tabelle 1, Beispiele 5–7). Die Verbindungen **2b**–**2d** sind aus cyclischen  $\beta$ -Halogenvinylaldehyden und FpNa bei  $-78^\circ\text{C}$  zugänglich (Schema 1, Weg a; Tabelle 1) und werden als gelb-braune Pulver oder Kristalle nach Chromatographie an Kieselgel isoliert (41–81%).<sup>[11]</sup> Unter Standardbedingungen mit  $\text{TiCl}_4/\text{NEt}_3$  verliefen die Reaktionen mit **4a** glatt zu den Dihydropyrrolonen **5e**–**5g**.<sup>[11]</sup>

Auch im Fall *cis*-konfigurierter vinyloger Eisenformyl-Komplexe **2** sollten die Umsetzungen mit donorsubstituierten primären Aminen **4** in Gegenwart von  $\text{TiCl}_4/\text{NEt}_3$  zunächst über Halbaminal- und Aldimin-Intermediate verlaufen.<sup>[9]</sup> Als reaktive, die Carbonylgruppierung aktivierende Spezies wird dabei ein Komplex aus primärem Amin, tertiärem Amin und Titan-tetrachlorid in Betracht gezogen.<sup>[9c]</sup> Offenbar bestimmen dann chelatisierende Wechselwirkungen zwischen der gebildeten Titanspezies, dem Metallkomplexfragment und dem Imin- oder Halbaminal-Stickstoffatom den weiteren Reaktionsablauf. Dabei ist die genaue Abfolge der einzelnen Reaktionsschritte bislang unklar.

Bei 18-Elektronen-Metallcarbonylkomplexen können Carbonylierungsreaktionen durch Einelektronenoxidation<sup>[12]</sup> induziert und durch Lewis-Säuren beschleunigt<sup>[13]</sup> werden.<sup>[3]</sup> Lewis-Säure-Metallcarbonylkomplexe wurden sogar isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.<sup>[13a]</sup> Solche Verbindungen und Intermediate zeigen aufgrund der Elektronenarmut am Metallzentrum eine erhöhte Reaktivität gegenüber Nucleophilen.<sup>[2]</sup>

Im vorliegenden Fall könnte die CO-Insertion in die Alkenylmetallbindung titanvermittelt katalysiert werden. In einem nachfolgenden Reaktionsschritt sollte dann über einen nucleophilen Angriff des donorsubstituierten Stickstoffrests an der Eisenacylgruppe der Ringschluß zum Lactam erfolgen. Als Carbonylierungsreaktion kommt aber auch ein titanvermittelter nucleophiler Angriff des Amin- oder Iminstickstoffatoms an einem Carbonylliganden unter Bildung eines Carbamoylkomplexes<sup>[2, 14]</sup> als reaktive Zwischenstufe in Frage. Beide Carbonylierungsschritte würden durch Donorsubstituenten am Stickstoffatom begünstigt werden.

Der überraschendste Aspekt der Reaktionsfolge ist die formale Reduktion der Imingruppierung. Die Reaktionsschritte verlaufen allerdings so rasch, daß bisher keine Informationen über eine mögliche inter- oder intramolekulare Wasserstoff-

übertragung oder gar Hydridüberträger-Zwischenstufen erhalten werden konnten. Der Wasserstoff könnte aus der Kondensationsreaktion aber auch aus dem tertiären Amin<sup>[15]</sup> stammen und möglicherweise von einer Eisenhydrid-Spezies<sup>[16]</sup> auf das Aldimin-kohlenstoffatom übertragen werden.

Neben der Aufklärung des Reaktionsmechanismus ist die Anwendung dieser neuartigen Synthese von 2,5-Dihydro-2H-pyrrol-2-onen Gegenstand weiterer Untersuchungen. Angesichts der vorgestellten Ergebnisse sollten aus *cis*-konfigurierten vinylogen Eisenacylkomplexen  $\gamma$ -Lactame in vielfältiger Form, darunter auch biologisch wirksame 5-substituierte 2,5-Dihydro-2H-pyrrol-2-one, z.B. Microcolin A, zugänglich sein.<sup>[17]</sup>

Eingegangen am 28. Juni,  
veränderte Fassung am 28. November 1996 [Z 9266]

## Stichworte:

Carbonylierungen · Eisen · Formylkomplexe · Dominoreaktion ·  $\gamma$ -Lactame

- [1] Übersicht: a) L. S. Hegedus in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, New York, **1995**, Vol. 12; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, **1987**.
- [2] Übersicht: L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**, Kapitel 2 und Kapitel 5 sowie zit. Lit.
- [3] Übersichten: a) A. R. Cutler, P. K. Hanna, J. C. Vites, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1363; b) R. W. Bates in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, New York, **1995**, Vol. 12, S. 349. Zur Anwendung anderer Eisenkomplexe in mehrstufigen Synthesen von  $\beta$ - und  $\delta$ -Lactamen siehe z.B.: c) S. R. Berryhill, T. Price, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 158; d) S. V. Ley, L. R. Cox, G. Meek, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 423.
- [4] M. N. Mattson, P. Helquist, *Organometallics* **1992**, 11, 4.
- [5] Zur Bildung von Chelatkomplexen siehe z.B.: a) R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 293; b) M. Akita, S. Kakuta, S. Sugimoto, M. Terada, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 451.
- [6] a) R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1963**, 15; b) J. A. Gladysz, G. M. Williams, W. Tam, D. L. Johnson, D. W. Parker, *J. C. Selvover, Inorg. Chem.* **1979**, 18, 553.
- [7] a) Z. Arnold, J. Zemlicka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1958**, 24, 2385; b) M. Weißfels, H. Schurig, G. Hübsam, *Z. Chem.* **1966**, 6, 471; c) M. Pulst, M. Weißfels, *ibid.* **1976**, 16, 337; d) T. L. Gilchrist, P. D. Kemmitt, A. L. Germain, *Tetrahedron* **1995**, 51, 9119.
- [8] J. Liebscher, H. Hartmann, *Synthesis* **1979**, 241.
- [9] Zu  $\text{TiCl}_4$ -vermittelten Reaktionen von Aldehyden mit Aminen zu Iminen siehe: a) H. Weingarten, J. P. Chupp, W. A. White, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3246; b) W. B. Jennings, C. J. Lovely, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3725; c) R. Carlson, U. Larsson, L. Hansson, *Acta Chem. Scand.* **1992**, 46, 1211. Bei der Synthese der 2-Pyrrolinone **5** hat die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanten bislang keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf oder die Ausbeute gezeigt.
- [10] (Z)-**2a** reagiert mit Phenylethylamin **4a** in Gegenwart von wasserentziehendem  $\text{MgSO}_4$  in Ether zum Aldimin. Die IR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt dabei, jedoch nicht reproduzierbar, die Bildung des  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Lactams **5a** an, welches als Nebenprodukt in geringer Ausbeute (0–15%) isoliert wurde. Die Zugabe von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  zum isolierten Aldimin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  liefert zwar **5a**, allerdings erwiesen sich Umsatz und Ausbeute (0–30%) im Unterschied zur Eintopsynthese als gering und nicht reproduzierbar.
- [11] Alle neuen Verbindungen ergaben zufriedenstellende spektroskopische Daten und Massenspektren oder Elementaranalysen. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **2c** und **5f**: **2c**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2028 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1977 ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ), 1634 ( $\text{CHO}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{MSO}$ ):  $\delta$  = 9.92 (s, 1H, CHO), 5.42 (s, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.78 (br.s, 1H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.27 (br.s, 1H,  $\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $[\text{D}_6]\text{MSO}$ ):  $\delta$  = 215.1, 194.0, 177.0, 152.8, 144.1, 135.5, 135.4, 130.3, 121.2, 115.4, 87.5, 64.4. **5f**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1684 ( $\text{C}=\text{O}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.65–5.60 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 5.04 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.93–3.83 (d,  $J$  = 19.9 Hz, 1H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.59–3.49 (d,  $J$  = 19.9 Hz, 1H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.64–1.60 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167.6, 152.5, 141.9, 140.8, 129.7, 128.6, 127.5, 126.9, 126.2, 123.9, 121.7, 117.2, 115.6, 65.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 49.0 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ], 45.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 17.5.
- [12] a) R. H. Magnuson, R. Meiowitz, S. Zulu, W. P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5790; b) R. H. Magnuson, R. Meiowitz, S. J. Zulu, W. P. Giering, *Organometallics* **1983**, 2, 460.

- [13] Über Untersuchungen zu  $\text{AlBr}_3$ -,  $\text{AlCl}_3$ - und  $\text{BF}_3$ -vermittelten Carbonylierungen siehe: a) S. B. Butts, S. H. Strauss, E. M. Holt, R. E. Stimson, N. W. Alcock, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5093; b) T. G. Richmond, F. Basolo, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1272; c) J. A. Labinger, J. N. Bonfiglio, D. L. Grinmett, S. T. Masuo, E. Shearin, J. S. Miller, *Organometallics* **1983**, *2*, 733; d) H. Brunner, B. Hammer, *ibid.* **1983**, *2*, 1595.
- [14] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 335.
- [15] Zur Oxidation von Triethylamin in Gegenwart von Übergangsmetallen unter  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung siehe: J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, **1987**, Kapitel 14, S. 725, zit. Lit.
- [16] Zur Erzeugung von Eisenhydriden und deren Anwendung siehe u.a.: a) P. Michaud, C. Lapinte, D. Astruc, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1983**, *415*, 97; b) M. A. Rhadi, G. Palyi, L. Markó, *J. Mol. Cat.* **1983**, *22*, 195; c) L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**, Kapitel 3, S. 54, zit. Lit.
- [17] a) R.-H. Mattern, S. Gunasekera, O. J. McConnell, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 425–434; b) F. E. Koehn, O. J. McConnell, R. E. Longley, S. H. Sennett, J. K. Reed, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 3181–3186; c) G. Chelucci, A. Saba, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 78.

## Supramolekulare Verbände aus Nucleinsäurebasen und Hexaaquamagnesium(II)-Ionen\*\*

Morten Andreas Geday, Giovanni De Munno\*, Marcella Medaglia, Jane Anastassopoulou und Theophilos Theophanides

Die Wechselwirkung von Metallionen mit Nucleinsäuren wird schon seit vielen Jahren untersucht.<sup>[1]</sup> Das Interesse galt hierbei besonders der Bestimmung der Koordinationsstelle der Nucleinsäuren und der Erklärung der Stabilisierung ( $\text{Ca}^{II}$ ,  $\text{Mg}^{II}$ ,  $\text{Mn}^{II}$ ) oder Destabilisierung ( $\text{Cu}^{II}$ ,  $\text{Cd}^{II}$ ,  $\text{Pt}^{II}$ ,  $\text{Hg}^{II}$ ) der DNA durch Metallionen.<sup>[1]</sup> Der großen Zahl von Untersuchungen an Metall-Nucleobase-Komplexen in Lösung<sup>[2]</sup> stehen auffallend

wenig Untersuchungen dieser Komplexe in Festkörper gegenüber. Von Cytosin (cyt) und seinen Derivaten kennt man bisher nur neun Festkörperstrukturen von Verbindungen mit Metallen der ersten Übergangsreihe wie  $\text{Cu}^{II}$ ,<sup>[3]</sup>  $\text{Co}^{II}$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{Ni}^{II}$ ,<sup>[5]</sup> und  $\text{Mn}^{II}$ .<sup>[6]</sup>

Von diesen sind die  $\text{Ni}^{II}$ - und  $\text{Mn}^{II}$ -Verbindungen bemerkenswert, da sie die einzigen sind, bei denen die Base nur über das Sauerstoffatom an das Metallion koordiniert ist. Kupfer und Cobalt dagegen sind an das Stickstoffatom N(3) koordiniert; die Bindung zum O(2)-Atom ist nur schwach.

R = H (cyt),  $\text{CH}_3$  (1-Mecyt)

Wir beschäftigen uns mit ungewöhnlichen Koordinationsformen von Cytosin und seinen Derivaten gegenüber Übergangs- und Hauptgruppenelementen,<sup>[7]</sup> und haben dazu nun die Verbindungen **1–3** hergestellt.

[\*] Prof. G. De Munno, M. A. Geday, M. Medaglia

Dipartimento di Chimica

Università degli Studi della Calabria

I-87030 Arcavacata di Rende, Cosenza (Italien)

Telefax: Int. + 964/492044

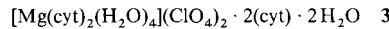
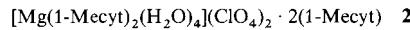
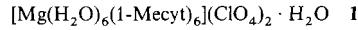
E-mail: demunno@ccusc1.unical.it

Prof. J. Anastassopoulou, Prof. T. Theophanides

National Technical University of Athens

Chemical, Engineering Radiation Chemistry and Biospectroscopy  
Zografou 15780, GR-Athen (Griechenland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom italienischen Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica unterstützt.



Wir charakterisierten **1–3** durch Elementar- und Röntgenstrukturanalyse. Unseres Wissens sind dies die ersten isolierten, cytosinhaltigen Magnesium(II)-Komplexe.

Verbindung **1** besteht aus  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - und  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen sowie 1-Mecyt-Molekülen, die nicht koordiniert sind, und Kristallwassermolekülen. Jedes Magnesiumatom in  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ist von sechs Wassermolekülen koordiniert, die eine oktaedrische Umgebung bilden (Abb. 1). Die Mg-O-Abstände liegen im

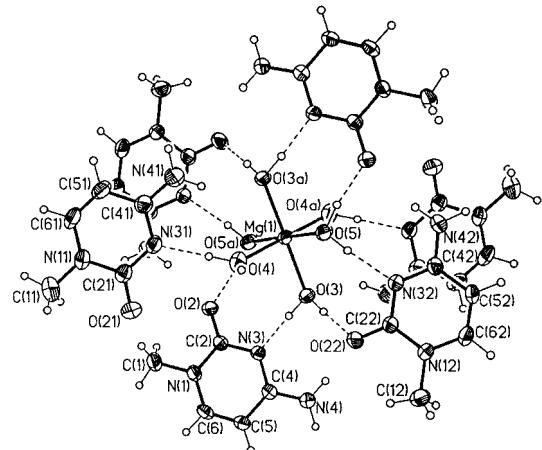


Abb. 1. Struktur des  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_6]^{2+}$ -Ions in **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] mit Standardabweichungen in Klammern: Mg(1)-O(3) 2.074(3), Mg(1)-O(4) 2.081(3), Mg(1)-O(5) 2.027(3).

Bereich 2.027–2.086(4)  $\text{\AA}$  und sind kürzer als die in einem vor kurzem beschriebenen Hexaaquamagnesium(II)-Komplex.<sup>[8]</sup> Jedes  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ion ist über zehn Wasserstoffbrücken mit sechs 1-Mecyt-Molekülen zu einem supramolekularen Verband  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_6]^{2+}$  verknüpft.<sup>[9]</sup> Vier 1-Mecyt-Moleküle und die Wassermoleküle der besten äquatorialen Ebene des Oktaeders bilden über O(3), O(5), O(3a) und O(5a) Wasserstoffbrückenbindungen. Die beiden übrigen 1-Mecyt-Moleküle sind dagegen über einfache Wasserstoffbrückenbindungen, an denen nur das Stickstoffatom N(3) beteiligt ist, mit den beiden axialen Wassermolekülen verknüpft. Die Bindungslängen und -winkel im 1-Mecyt-Liganden sind in Einklang mit bekannten Werten.

Die Verbindungen **2** und **3** sind aus  $[\text{MgL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Ionen ( $L = 1\text{-Mecyt}$  (**2**) und cyt (**3**)), nichtkoordinierten  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen und Kristall-Nucleobasemolekülen aufgebaut. In **3** sind auch Kristallwassermoleküle vorhanden (Abb. 2 und 3). In beiden Verbindungen hat  $\text{Mg}^{II}$  die gleiche oktaedrische Koordinationsphäre mit vier Aqua- und zwei weiteren Liganden (cyt oder 1-Mecyt), die über Sauerstoffatome *trans* angeordnet sind. Der Hauptunterschied liegt in der Anordnung der Kristall-Nucleobasemoleküle. Im Falle von **2** sind diese Moleküle über Wasserstoffbrücken zu koordinierten Methylcytosin-Molekülen mit der Koordinationssphäre des Magnesiums verbunden, während sie bei Verbindung **3** Basenpaare mit den koordinierten Cytosin-Molekülen bilden, ohne mit dem  $\text{Mg}^{II}$ -Ion verknüpft zu sein. In beiden Verbindungen ist die oktaedrische  $\text{Mg}^{II}$ -Koordinationsphäre leicht gestreckt, wobei die beste äquatoriale Ebene durch die Atome O(2), O(2a), O(3) und O(3a) definiert wird. Die Mg(1)-O(2)- und die Mg(1)-O(3)-Abstände betragen im Mittel