

α,β -ungesättigte γ -Lactame über TiCl_4 -vermittelte Umsetzungen vinyloger Eisenformyl-Komplexe**

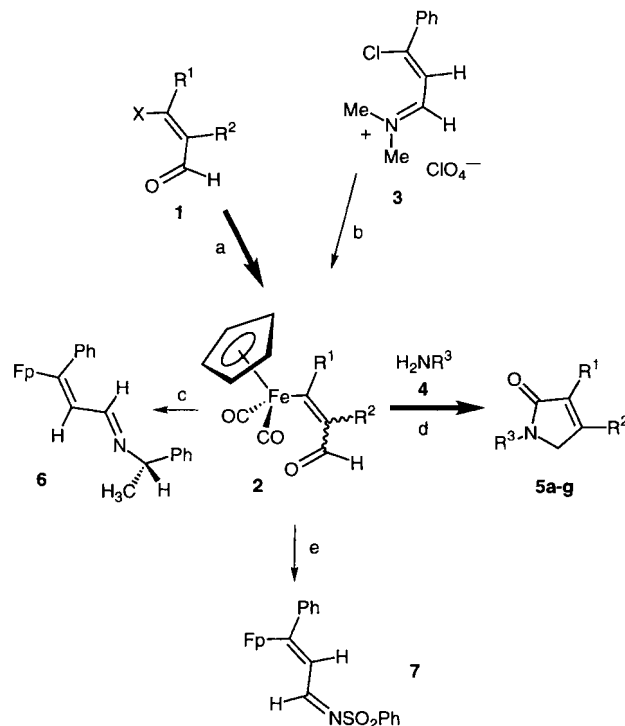
Karola Rück-Braun*

Reaktionen, vor allem Dominoprozesse, die unter C-C-Bindungsknüpfung in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls ablaufen, sind von besonderem Interesse für die organische Synthese.^[1] Dies trifft auch auf Reaktionen zu, die unter Einbau von Carbonylliganden organische Verbindungen liefern.^[2,3] 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.^[4] Die räumliche Nähe von Aldehydfunktion und Metallkomplexfragment in *cis*-konfigurierten Eisenformyl-Komplexen **2** läßt aufgrund der hier möglichen chelatisierenden Wechselwirkungen^[3c,5] ein spezifisches Reaktivitätsmuster erwarten. In dieser Arbeit wird über die Synthese vinyloger Formylkomplexe **2** aus β -Chlor- oder β -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 (α,β -ungesättigten γ -Lactamen) **5** berichtet (Schema 1, Weg d).

Zur Herstellung der Eisenformyl-Verbindungen **2** wurden Ferrate $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeM}]$ FpM mit M = Na, K^[6] mit β -Chlor- oder β -Bromvinylaldehyden vom Typ **1** oder mit dem Iminiumsalz **3** (Schema 1) umgesetzt. Solche Aldehyde und Iminiumsalze sind nach Arnold und Zemlicka aus α -Methylenketonen und Vilsmeier-Haack-Reagentien zugänglich.^[7] So läßt sich (*Z*)-**1a** ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$) mit FpNa kinetisch kontrolliert in den *cis*-konfigurierten Komplex (*Z*)-**2a** umwandeln [81%, (*Z*)-**2a**:(*E*)-**2a** = 83:17 ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$); Schema 1]. Das Iminiumsalz **3**^[8] 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 $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ 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.^[9] 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).^[10] Dieses Produkt wird in der Koordinationssphäre des Eisens offenbar unter Angriff des primärenamins **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^{-1} und der Abnahme oder dem Verschwinden der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingungsbanden von (*Z*)-**2a** bzw. dem da-



Schema 1. Fp = $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$; 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 anzeigt (18–24 h), wäßrige Aufarbeitung und anschließende chromatographische Reinigung; e) Reaktionsbedingungen: analog zu c) wurde (*Z*)-**2a** mit $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Ph}$ (1 Äquiv.) umgesetzt, 94% **7**.

von abgeleiteten Aldiminintermediat bei ca. 2028 cm^{-1} und 1978 cm^{-1} 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 tertiärenamins, wie Triethylamin oder *N*-Methylmorpholin, keine Umsetzung zu **5a** stattfindet. Wird statt eines tertiärenamins 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.^[10]

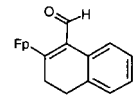
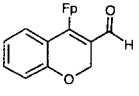
Eine Reihe primärer Amine **4** reagiert mit (*Z*)-**2a** unter Standardbedingungen in Gegenwart von TiCl_4 und Triethylamin ausschließlich zu den 2,5-Dihydro-2*H*-pyrrol-2-onen **5** (Tabelle 1, Beispiele 1–4). **5d** wird aus dem Aminosäurehydrochlorid unter Zusatz von 3.3 Äquivalenten Triethylamin 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 dünnschichtchromatographische 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–2d** 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. Kolshorn danke ich für die NOE-Messungen.

Tabelle 1. Synthese vinyloger Eisenformyl-Komplexe **2** und TiCl_4 -vermittelte Umsetzung zu 2,5-Dihydro-2H-pyrrol-2-onen **5** nach Schema 1.

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

[a] Nach Schema 1, Reaktionsweg a, wurden die vinylogenen Eisenformyl-Komplexe **2** aus den entsprechenden β -Brom- oder [b] den β -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 β -Halogenvinylaldehyden und FpNa bei -78°C zugänglich (Schema 1, Weg a; Tabelle 1) und werden als gelb-braune Pulver oder Kristalle nach Chromatographie an Kieselgel isoliert (41–81%).^[11] Unter Standardbedingungen mit $\text{TiCl}_4/\text{NET}_3$ verliefen die Reaktionen mit **4a** glatt zu den Dihydropyrrolonen **5e–5g**.^[11]

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 Halbamin- und Aldimin-Intermediate verlaufen.^[9] Als reaktive, die Carbonylgruppierung aktivierende Spezies wird dabei ein Komplex aus primärem Amin, tertiärem Amin und Titan-tetrachlorid in Betracht gezogen.^[9c] Offenbar bestimmen dann chelatisierende Wechselwirkungen zwischen der gebildeten Titanspezies, dem Metallkomplexfragment und dem Imin- oder Halbamin-Stickstoffatom den weiteren Reaktionsablauf. Dabei ist die genaue Abfolge der einzelnen Reaktionsschritte bislang unklar.

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

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^[2, 14] 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^[15] stammen und möglicherweise von einer Eisenhydrid-Spezies^[16] auf das Aldiminkohlenstoffatom 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 vinylogenen Eisenacylkomplexen γ -Lactame in vielfältiger Form, darunter auch biologisch wirksame 5-substituierte 2,5-Dihydro-2H-pyrrol-2-one, z.B. Microcolin A, zugänglich sein.^[17]

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

Stichworte: Carbonylierungen · Eisen · Formylkomplexe · Dominoreaktion · γ -Lactame

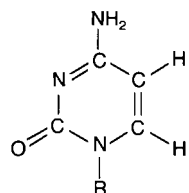
- [1] Übersicht: a) L. S. Hegedus in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, New York, 1995, Vol. 12; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University 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 β - und δ -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. Selover, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 553.
- [7] a) Z. Arnold, J. Zemlicka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1958**, 24, 2385; b) M. Weissenfels, H. Schurig, G. Hübsam, *Z. Chem.* **1966**, 6, 471; c) M. Pulst, M. Weissenfels, *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 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 Reaktanden bislang keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf oder die Ausbeute gezeigt.
- [10] (Z)-**2a** reagiert mit Phenylethylamin **4a** in Gegenwart von wasserentziehendem MgSO_4 in Ether zum Aldimin. Die IR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt dabei, jedoch nicht reproduzierbar, die Bildung des α,β -ungesättigten γ -Lactams **5a** an, welches als Nebenprodukt in geringer Ausbeute (0–15%) isoliert wurde. Die Zugabe von TiCl_4 und Et_3N zum isolierten Aldimin in CH_2Cl_2 liefert zwar **5a**, allerdings erwiesen sich Umsatz und Ausbeute (0–30%) im Unterschied zur Eintopfsynthese als gering und nicht reproduzierbar.
- [11] Alle neuen Verbindungen ergaben zufriedenstellende spektroskopische Daten und Massenspektren oder Elementaranalysen. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **2e** und **5f**: **2e**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 2028 (C=O), 1977 (C=O), 1634 (CHO) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 9.92 (s, 1H, CHO), 5.42 (s, 5H, C₅H₅), 4.78 (br.s, 1H, OCH₂), 4.27 (br.s, 1H, OCH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 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 (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 1684 (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.65–5.60 (q, J = 7.0 Hz, 1H, CH(CH₃)), 5.04 (s, 2H, OCH₂), 3.93–3.83 (d, J = 19.9 Hz, 1H, NCH₂), 3.59–3.49 (d, J = 19.9 Hz, 1H, NCH₂), 1.64–1.60 (d, J = 7.0 Hz, 3H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 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 (OCH₂), 49.0 [CH(CH₃)], 45.6 (NCH₂), 17.5.
- [12] a) R. H. Magnuson, R. Meirowitz, S. Zulu, W. P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5790; b) R. H. Magnuson, R. Meirowitz, S. J. Zulu, W. P. Giering, *Organometallics* **1983**, 2, 460.

- [13] Über Untersuchungen zu AlBr_3 -, AlCl_3 - und 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. Grimmett, 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 β -Hydrid-Eliminierung siehe: J. P. Collman, L. S. Hegeudus, 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. Hegeudus, *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.^[1] Das Interesse galt hierbei besonders der Bestimmung der Koordinationsstelle der Nucleinsäuren und der Erklärung der Stabilisierung (Ca^{II} , Mg^{II} , Mn^{II}) oder Destabilisierung (Cu^{II} , Cd^{II} , Pt^{II} , Hg^{II}) der DNA durch Metallionen.^[1] Der großen Zahl von Untersuchungen an Metall-Nucleobase-Komplexen in Lösung^[2] stehen auffallend



R = H (cyt), CH_3 (1-Mecyt)

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 Cu^{II} ,^[3] Co^{II} ,^[4] Ni^{II} ^[5] und Mn^{II} .^[6]

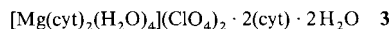
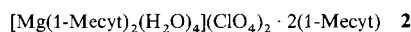
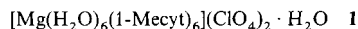
Von diesen sind die Ni^{II} - und Mn^{II} -Verbindungen bemerkenswert, da sie die einzigen sind, bei denen die Base nur über das Sauerstoffatom an das Metallion koordiniert ist. Kupfer und Cobalt dagegen sind an das Stickstoffatom N(3) koordiniert; die Bindung zum O(2)-Atom ist nur schwach.

Wir beschäftigen uns mit ungewöhnlichen Koordinationsformen von Cytosin und seinen Derivaten gegenüber Übergangs- und Hauptgruppenelementen,^[7] 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. + 984/492044
E-mail: demunno@ccuscl.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 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

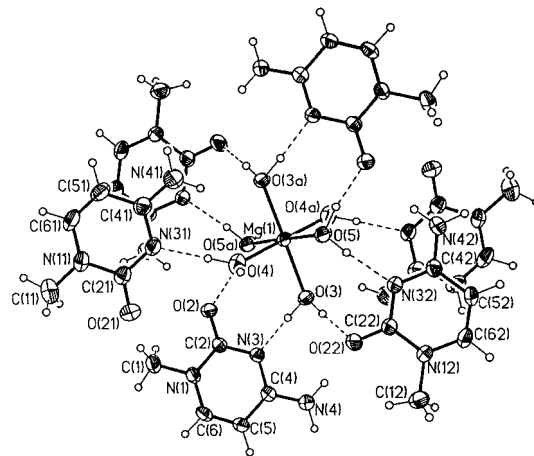


Abb. 1. Struktur des $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_6]^{2+}$ -Ions in 1 im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] mit Standardabweichungen in Klammern: Mg(1)-O(3) 2.074(3), Mg(1)-O(4) 2.081(3), Mg(1)-O(5) 2.027(3).

Bereich 2.027–2.086(4) Å und sind kürzer als die in einem vor kurzem beschriebenen Hexaaquamagnesium(II)-Komplex.^[8] 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.^[9] 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 ($\text{L} = 1\text{-Mecyt}$ (2) und cyt (3)), nichtkoordinierten ClO_4^- -Ionen und Kristall-Nucleobasemolekülen aufgebaut. In 3 sind auch Kristallwassermoleküle vorhanden (Abb. 2 und 3). In beiden Verbindungen hat 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 Koordinationsphäre des Magnesiums verbunden, während sie bei Verbindung 3 Basenpaare mit den koordinierten Cytosin-Molekülen bilden, ohne mit dem Mg^{II} -Ion verknüpft zu sein. In beiden Verbindungen ist die oktaedrische 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