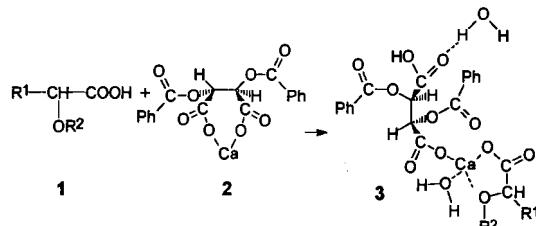


- Chem. Commun.* 1989, 1267–1268; d) M. Meldal, K. J. Jensen, *ibid.* 1990, 483–485; e) A. M. Jansson, M. Meldal, K. Bock, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 6991–6994; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1992, 1699–1700; f) H. Paulsen, G. Merz, S. Peters, U. Weichert, *Liebigs Ann. Chem.* 1990, 1165–1173; g) B. Luning, T. Norberg, C. Riversa-Baeza, J. Teijbrant, *Glycoconj. J.* 1991, 8, 450–455; h) S. Peters, T. Bielfeldt, M. Meldal, K. Bock, H. Paulsen, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 5067–5070; i) T. Bielfeldt, S. Peters, M. Meldal, K. Bock, H. Paulsen, *Angew. Chem.* 1992, 104, 881–883; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 857–859; j) S. Peters, T. Bielfeldt, M. Meldal, K. Bock, H. Paulsen, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 6445–6448; k) R. Polt, L. Szabo, T. Treiberg, Y. Li, V. J. Hruby, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10249–10258; l) A. C. Bauman, J. S. Broderick, R. M. Dacus IV, D. A. Grover, L. S. Trzupek, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 7019–7022; m) K. B. Reimer, M. Meldal, K. Kusumoto, K. Fukase, K. Bock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1993, 925–932; n) W. Kosch, J. Marz, H. Kunz, *React. Polym.* 1994, 22, 181–194; o) H. Paulsen, T. Bielfeldt, S. Peters, M. Meldal, K. Bock, *Liebigs Ann. Chem.* 1994, 364–379, 381–387; p) M. K. Christensen, M. Meldal, K. Bock, H. Cordes, S. Mouritsen, H. Elsner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1994, 1299–1310; q) J. Rademann, R. R. Schmidt, *Carbohydr. Res.* 1995, 269, 217–225; r) O. Seitz, H. Kunz, *Angew. Chem.* 1995, 107, 901–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 803–805; s) S. Rio-Anneheim, H. Paulsen, M. Meldal, K. Bock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1995, 1070–1080; t) E. Meinjhanss, A. Vargas-Berenguel, M. Meldal, H. Paulsen, K. Bock, *ibid.* 1995, 2165–2175; u) S. Peters, T. L. Lowary, O. Hindsgaul, M. Meldal, K. Bock, *ibid.* 1995, 3017–3022; v) Y. Nakahara, Y. Nakahara, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* 1996, 292, 71–81; w) A. M. Jansson, K. J. Jensen, M. Meldal, J. Lomako, W. M. Lomako, C. E. Olsen, K. Bock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1996, 1001–1006; x) O. Seitz, H. Kunz, *J. Org. Chem.* 1997, 62, 813–826.
- [4] Festphasensynthese von N-Glycopeptiden: a) S. Lavielle, N. C. Ling, R. C. Guillemin, *Carbohydr. Res.* 1981, 89, 221–228; b) H. Kunz, B. Dombo, *Angew. Chem.* 1988, 100, 732–734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 711–713; c) L. Otvos, Jr., K. Wroblewski, E. Kollat, A. Perczel, M. Hollosi, G. D. Fasman, H. C. J. Retl, J. Thurin, *Peptide Res.* 1989, 2, 362–366; d) L. Otvos, Jr., L. Urge, M. Hollosi, K. Wroblewski, G. Graczik, G. D. Fasman, J. Thurin, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 5889–5892; e) M. Meldal, K. Bock, *ibid.* 1990, 31, 6987–6990; f) C. Unverzagt, S. Kelm, J. C. Paulsen, *Carbohydr. Res.* 1994, 251, 285–301; g) D. Vetter, D. Tumeley, S. K. Singh, M. A. Gallop, *Angew. Chem.* 1995, 107, 94–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 60–63.
- [5] I. Matsuo, Y. Nakahara, Y. Ito, T. Nukada, Y. Nakahara, T. Ogawa, *Biorg. Med. Chem.* 1995, 3, 1455–1463.
- [6] a) M.-Q. Xia, M. Tone, L. Packman, G. Hale, H. Waldmann, *Eur. J. Immunol.* 1991, 21, 1677–1684; b) M.-Q. Xia, G. Hale, M. R. Lifely, M. A. J. Ferguson, D. Campbell, L. Packman, H. Waldmann, *Biochem. J.* 1993, 293, 633–640; c) A. Treumann, M. R. Lifely, P. Schneider, M. A. J. Ferguson, *J. Biol. Chem.* 1995, 270, 6088–6099.
- [7] Y. Nakahara, H. Iijima, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 3321–3324.
- [8] 1: $[\alpha]_D^{23} = -38.0$ ($c = 0.1$ in H_2O); HPLC-Retentionszeit = 9.82 min (LICHRO-CART-Säule 10×250 mm; Eluent: 2.6% $iPrOH$ in H_2O , 3 mL min^{-1}); 1H -NMR (600 MHz, D_2O , δ (HDO) = 4.43 as Standard, 60°C): δ = 5.10 (d, 1H, $J(1,2) = 1.0$ Hz, $H-1^4$), 5.02 (d, 1H, $J(1,2) = 8.9$ Hz, $H-1^1$), 4.90 (d, 1H, $J(1,2) = 1.7$ Hz, $H-1^4$), 4.80 (dd, 1H, $H-\alpha^{Asp}$), 4.76 (s, 1H, $H-1^3$), 4.70–4.74 (m, 2H, $H-\alpha^{Asn, Ser}$), 4.61 (br.d, $J(1,2) = 7.6$ Hz, 1H, $H-1^2$), 4.47–4.32 (m, 10H, $H-\alpha^2 \times Ser, 2 \times Thr, Pro, 2 \times Glu, H-\beta^2 \times Thr$), 4.00–3.50 (m, 42H, $H-\alpha, \alpha^{Gly}, H-\beta, \beta^{2 \times Ser}, H-\delta, \delta^{Pro}, H-2,3,4,5,6,6'$ von fünf Zuckerringen), 2.90–2.72 (m, 4H, $H-\beta, \beta^{Asp, Asn}$), 2.31–2.25 (m, 5H, $H-\gamma, \gamma^{2 \times Glu, Pro}$), 2.20–1.99 (m, 7H, $H-\beta, \beta^{2 \times Glu, \beta', \gamma, \gamma^{Pro}}$), 2.06 (s, 3H, Ac), 2.00 (s, 3H, Ac), 1.19 (d, 6H, $J = 6.3$ Hz, $H-\gamma^2 \times Thr$); ESI-MS ($C_{29}H_{12}N_1O_{4.5}$, $M_r = 2101.0$): m/z (Positiv-Ionen-Modus) 1103.2 [(Na, K-Salz von 1 + 2Na) $^{2+}$, ber. 1103.5], 743.3 [(Na, K-Salz von 1 + 3Na) $^{3+}$, ber. 743.4]; m/z (Negativ-Ionen-Modus) 1079.6 [(K, Na-Salz von 1 – 2H) $^{2-}$, ber. 1079.7]; MALDI-TOF-MS: m/z (Positiv-Ionen-Modus) 2102.7 [(M + 1) $^{+}$], 2125.7 [(M + Na) $^{+}$], 2141.0 [(M + K) $^{+}$], 2147.1 [(Na-Salz + Na) $^{+}$], 2163.3 [(K-Salz + Na) $^{+}$], 2169.4 [(2Na-Salz + Na) $^{+}$].

Komplexierungsvermittelte Racematspaltung von Carbonsäuren mit *O,O'*-Dibenzoylweinsäure **

András Mravik,* Zsolt Böcskei, Zoltán Katona, Imre Markovits und Elemér Fogassy

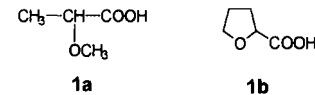
Racemische Carbonsäuren werden im allgemeinen durch optisch aktive Basen aus natürlichen oder synthetischen Quellen gespalten. Einige der in der Natur vorkommenden Amine (Brucin, Strychnin) sind äußerst toxisch und nur in einer enantiomeren Form erhältlich. Weinsäure und deren Derivate sind im Gegensatz dazu relativ kostengünstige, nichttoxische Spaltungsreagentien, welche selbst in großem Maßstab in beiden enantiomeren Formen erhältlich sind. Derivate nicht natürlicher Weinsäure sind zwar teurer als die Enantiomere, doch können die Stereoisomere von *O,O'*-Dibenzoylweinsäure zu den gleichen Kosten auf rein synthetischem Wege durch fraktionierende Kristallisation^[1] hergestellt werden. Wir berichten im folgenden über neue Anwendungen für *O,O'*-Dibenzoylweinsäure als Spaltungsreagens für Carbonsäuren. *O,O'*-Dibenzoylweinsäure wird zur Spaltung racemischer Basen eingesetzt. Die Umwandlung in das neutrale Calciumsalz **2** ergibt jedoch eine Verbindung mit basischen Eigenschaften, die mit Säuren Salze bilden kann. Mit den Enantiomeren geeigneter Säuren **1** bildet **2** gut kristallisierende gemischte Calciumsalze **3**, wodurch eine ausgezeichnete Racematspaltung dieser Säuren möglich wird (Schema 1).



Schema 1. Bildung gemischter Calciumsalze während der Racematspaltung von Carbonsäuren mit Dibenzoylweinsäure.

Eine an das Chiralitätszentrum gebundene komplexierende Gruppe spielt bei der Kristallisation und weiter bei der Erkennung der Enantiomere eine wichtige Rolle. Das Spaltungsreagens **2** selbst bildet beim Ausfallen eine voluminöse, kristalline Masse, die sich nicht abfiltrieren lässt. Sie ist jedoch in heißem Ethanol oder Methanol leicht löslich. In diesen Lösungsmitteln kann sie durch Erwärmen von Dibenzoylweinsäure und Calciumoxid *in situ* hergestellt werden.

Die heiße Lösung von **2** in geeigneten Alkoholen wurde mit den racemischen Säuren **1a** oder **1b** und anschließend mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen (oder Impfen) begannen die Salze **3a** bzw. **3b** auszufallen. So wurde **1a** in wäßrigem



[*] A. Mravik, Z. Katona, I. Markovits, Prof. Dr. E. Fogassy
Department of Organic Chemical Technology
Technical University of Budapest
P.O. Box 91, H-1521 (Ungarn)
Telefax: Int. + 36/237-7128
E-mail: mravik@oct.bme.hu
Dr. Z. Böcskei
CHINOIN Pharmaceuticals, Budapest

[**] Die Arbeit an der Technical University of Budapest wurde vom Hungarian Research Fund (OTKA T 014887) und von der Varga József Foundation gefördert. Wir danken Prof. G. Pokol, Budapest, für die thermoanalytischen Messungen.

Ethanol gespalten und hierbei reines (*R*)-(+)-**1a**-**2** ((*R*)-**3a**) mit einer Ausbeute von 51% nach dreimaligem Umkristallisieren (Ethanol-Wasser und Methanol-Wasser) erhalten. Die spezifische Drehung der aus diesem Salz freigesetzten Säure (*R*)-(+)-**1a** wurde zu $[\alpha]_D^{23} = +74.5$ ($c = 1$ in Methanol), $[\alpha]_D^{23} = +71.5$ (flüssig, in Substanz) bestimmt. Die herkömmliche Spaltung von **1a** mit (*S*)-(−)-1-Phenylethylamin erforderte fünfmaliges Umkristallisieren aus Benzol und ergab mit 63% Ausbeute ein Salz, aus dem (*S*)-**1a** mit $[\alpha]_D^{20} = -70.5$ (flüssig, in Substanz) erhalten wurde.^[21] Entsprechend wurde (*S*)-(−)-**1b**-**2** ((*S*)-**3b**) in Methanol-Wasser nach einmaligem Umkristallisieren mit einer Ausbeute von 89% erhalten. Für die spezifische Drehung der aus dem Salz freigesetzten Säure (*S*)-(−)-**1b** ergab sich $[\alpha]_D^{22} = -34.1$ ($c = 1$ in Chloroform). Die Spaltung von **1b** mit Brucin führte hingegen zum Brucin-Salz (Kristallisation aus Ethylacetat und anschließend zweimaliges Umkristallisieren aus Acetonitril) mit 51% Ausbeute, und die spezifische Drehung der aus diesem Salz freigesetzte Säure (*R*)-(+)-**1b** war $[\alpha]_D = +30.4$ ($c = 1.01$ in Chloroform).^[31] Die genannten Ausbeuten wurden auf die Hälfte der Ausgangsmenge der racemischen Säuren bezogen.

An (*S*)-**3b**^[41] und (*R*)-**3a** wurden Röntgenkristallstrukturuntersuchungen zur Betrachtung der die Racematspaltung steuernden Wechselwirkungen (insbesondere die Rolle der Koordination am Calciumatom) durchgeführt. In Abbildung 1 ist die Struktur von (*S*)-**3b** im Kristall wiedergegeben. Tetrahydrofurancarbonsäure **1b** hat (*S*)-(−) Konfiguration.

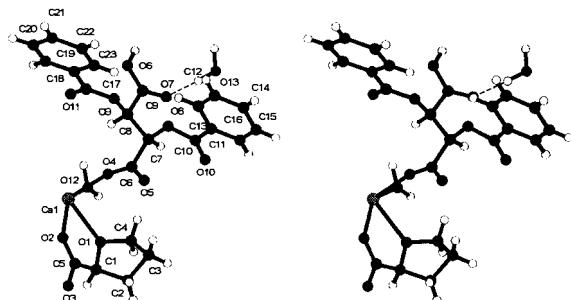


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Struktur von (*S*)-**3b** im Kristall.

Abbildung 2 zeigt eine stereoskopische Darstellung der Packung von (*S*)-**3b**. Die Kristallstruktur von (*S*)-**3b** (Abb. 1) ist aus alternierenden hydrophoben und hydrophilen Schichten aufgebaut. Die hydrophoben Schichten werden aus den Phenyleinheiten der Benzoylgruppen gebildet, während die hydrophilen Schichten aus den Ca^{2+} -Ionen und den an diese koordinierenden Liganden aufgebaut sind. Die hydrophilen Schichten können in alternierende Bänder mit Wasserstoffbrücken und mit Ca^{2+} -Koordinationspolyedern zerlegt werden (Abb. 2). Die

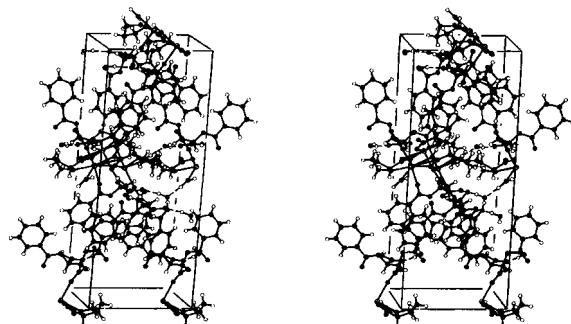


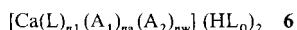
Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Packung von (*S*)-**3b**.

Bindungslängen und -winkel belegen, daß Ca^{2+} eine verzerrt trigonal-bipyramidal Koordinationssphäre mit Ca^{2+} -O-Abständen im Bereich 2.27–2.50 Å aufweist. Das Tetrahydrofurancarboxylat(THFC)-Ion ist ein bis(zweizähniger) Ligand. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Carboxylatgruppe eine zweizähnige, Ca^{2+} -bindende Einheit (nichtbindender O2–O3-Abstand: 2.18 Å) ist und außerdem eines der Carboxylat-sauerstoffatome (O2) und das Ringsauerstoffatom (O1) (nicht-bindender O1–O2-Abstand: 2.66 Å) ebenfalls eine zweizähnige Einheit bilden. Die äquatorialen Positionen der trigonalen Bipyramide werden von den beiden zweizähnigen Liganden der THFC-Einheit und vom Sauerstoffatom O12 des Wassers eingenommen. Eines der beiden Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe (O2) koordiniert gleichzeitig an zwei benachbarte Ca^{2+} -Ionen und bildet so im Kristall eine unendliche Ca-O-Ca-O-Kette. Die axialen Positionen der Bipyramide werden vom Carbonylsauerstoffatom einer der beiden Benzoylgruppen (O11) und dem Carbonylsauerstoffatom der deprotonierten Carboxylatgruppe (O4) besetzt. Wegen der geringeren Raumbeanspruchung befinden sich die axialen Liganden wesentlich näher an den Ca^{2+} -Ionen als die äquatorialen Liganden. Auch das System der Wasserstoffbrücken im Kristall zeigt Besonderheiten: Die Weinsäure-Moleküle liegen in einer Kopf-Schwanz-Anordnung vor, die durch Wasserstoffbrücken zwischen deprotonierten und protonierten Carboxylatgruppen bestimmt wird. Zwei Bänder aus Ca^{2+} -Koordinationspolyedern sind über mehrere durch Wassermoleküle vermittelte Wasserstoffbrücken verbunden.

Wegen der sterischen Überladung derartiger gemischter Salze ist der Anwendungsbereich des Verfahrens auf racemische Säuren mit geringer Größe beschränkt. Von essentieller Bedeutung scheint die Alkyletherfunktion zu sein. α -Chlorsäuren bilden keine gemischten Salze, während α -Hydroxysäuren entsprechend der geringen Löslichkeit ihrer Calciumkomplexe unter den genannten Bedingungen in Form der einfachen Calciumsalze ausfielen.

Wegen dieser Einschränkungen wandten wir unser Interesse der Racematspaltung einfacher Carbonsäurederivate (z. B. Ester) zu. Die Abtrennung eines Esters von der zu spaltenden racemischen Säure in präparativem Maßstab gelingt ohne Schwierigkeiten, bei der Abtrennung einer freien Säure ist in bestimmten Fällen dagegen mit Problemen zu rechnen.

Hydroxysäuren sind eine wichtige Klasse chiraler Verbindungen. Wir entwickelten ein einfaches Verfahren, das allgemein zur Racematspaltung von Estern von Hydroxycarbonsäuren, **5** (Beispiele siehe Tabelle 1), anwendbar ist. Da Estern die Säurefunktion fehlt, sollte die Salzbildung vollständig durch die Bildung koordinativer Bindungen ersetzt werden. Das saure Calciumsalz von *O,O*'-Dibenzoylweinsäure $\text{Ca}(\text{HL}_0)_2$ **4** koordiniert glatt mit Estern von Hydroxycarbonsäuren, wobei kristalline Komplexsalze^[51] der allgemeinen Formel **6** gebildet werden



(siehe Tabelle 1).^[6] Dieses Phänomen bildet die Grundlage für die Racematspaltung der Hydroxycarbonsäureester, da während des Kristallisierens zwischen den Enantiomeren von **5** ausgewählt wird. In der Formel für **6** steht L für **5** und A_1 und A_2 für Hilfsliganden, wobei A_1 ein einfacher Ester (z. B. Ethyl- oder Propylacetat) und A_2 Wasser ist. Die gebildeten Komplexsalze können in drei Haupttypen eingeteilt werden. Typ I: $n_1 = 2$, keine Komplexbildung mit Hilfsliganden, jedoch Anwesenheit von Wasser möglich. Typ II: $n_1 = 1$, Cokomplexierung mit Hilfsliganden (im allgemeinen sowohl mit A_1 als auch A_2 , falls A_1 ein einfacher Ester ist). Die Cokomplexierung kann vorteilhaft

Tabelle 1. Bei der Racematspaltung von Hydroxycarbonsäureestern der Typen **5a**, **b** mit (2R,3R)-O,O'-Dibenzoylweinsäure erhaltene Komplexsalze **6**.

Q	R	Typ	A ₁ [a]	n _a [b]		n _w [c]	Ausb. [%][d]	ee [%][e]
				n _a [b]	n _w [c]			
5a	CH ₃	C ₂ H ₅	I			98	3(S)	
5a	CH ₃	C ₆ H ₅	I			90	27(S)	
5a	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	I			99	46(S)	
5a	C ₆ H ₅	CH ₃	I			99	78(R)	
5a	C ₆ H ₅	CH ₃	II	EA	1	1	84[f]	93(S)[g]
5a	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	II	EP	1	1	93	78(S)
5a	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	I			90	47(R)	
5a	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	I		2	92	51(R)	
5a	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅	III		2	93	65(R)	
5a	CH ₃ OOCCH ₂	CH ₃	II	PA	0.5	1	86	40(S)
5a	C ₂ H ₅ OOCCH ₂	C ₂ H ₅	II	EA	0.5	1	85	28(S)
5b	CH ₃	CH ₃	II	EA	1	2	68	22(S)
5b	CH ₃	C ₂ H ₅	II	PA	1	2	63	38(R)

[a] EA: Ethylacetat, EP: Ethylpropionat, PA: Propylacetat. [b] Zahl der cokomplexierten Hilfsester. [c] Zahl der Wassermoleküle im Komplex. [d] Ausbeute des Komplexsalzes, bezogen auf die Hälfte der Ausgangsmenge an racemischem **5**. [e] Enantiomerenüberschüß und Konfiguration (in Klammern) des aus dem Komplex erhaltenen **5** wurden durch Vergleich der spezifischen Drehung und des Vorzeichens der Drehung mit der des reinen Enantiomers bestimmt. [f] Die Ausbeute des Salzes ist auf die im Ausgangsgemisch vorhandene Menge an (S)-Enantiomer bezogen. [g] Ausgehend von einem Gemisch mit einem ee-Wert von 76% (S).

sein, wenn man den beträchtlichen Einfluß von A₁ auf die Enantiomerenzusammensetzung von L in Betracht zieht.^[7] Dieser Typ ist für hydroxycarbonsäureester mittlerer Größe charakteristisch. Typ III: n₁ = 1, Cokomplexierung nur durch Wassermoleküle. Diese Klassifizierung gilt für luftgetrocknete Salze. In Tabelle 1 sind die mit einem repräsentativen Satz von Hydroxycarbonsäureestern erhaltenen Ergebnisse aufgeführt.

Diese Verfahren bieten neue Ansätze für die Racematspaltung. Üblicherweise wird im Hinblick auf eine optimale Enantiomerentrennung eine Auswahl zwischen verschiedenen Spaltungsreagentien getroffen. Mit dem hier vorgestellten zweiten Verfahren kann jedoch die Effizienz der Racematspaltung und in bestimmten Fällen die Konfiguration des erhaltenen Enantiomers durch Variieren der Esterfunktion und/oder der verwendeten Hilfsliganden gesteuert werden.

Eingegangen am 3. April 1996,
veränderte Fassung am 2. Januar 1997 [Z 8993]

Stichworte: Carbonsäuren · Chirale Erkennung · Enantiomerentrennung

- [1] A. Mravík, E. Fogassy, Z. Lepp, Hung. Pat. Appl. P 00185 1996; A. Mravík, Z. Lepp, E. Fogassy, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2387–2390.
[2] N. K. Kochetkov, A. M. Likhosherstov, V. N. Kulakov, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 2313–2323.
[3] P. C. Bélanger, H. W. R. Williams, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1383–1386.
[4] Einkristalle von (S)-**3b** wurden beim langsamen Eindampfen einer Lösung in Methanol/Wasser erhalten. Eine Stereodarstellung von (S)-**3b** ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Kristallstrukturanalyse von (S)-**3b**: M_r = 548.50, orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, a = 11.074(10), b = 27.149(3), c = 8.220(5) Å, V = 2472(3) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.474 g cm⁻³, μ = 2.806 mm⁻¹, farbloser Kristall, Kristallabmessungen 0.70 × 0.30 × 0.25 mm³, monochromatische Graphit-Cu_{Kα}-Strahlung, Messung bei Raumtemperatur mit Rigaku-AFC6S-Diffraktometer mit ω/2θ-Scan (ω-Scangeschwindigkeit 8° min⁻¹, Scanbreite (0.89 + 0.30 tan θ)°), Bestimmung der Gitterparameter nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate mit 25 Reflexen mit 46.2° < 2θ < 55.0°. Drei nach jeweils 150 Reflexen registrierte Standards zeigten keine signifikante Intensitätsabnahme. 10292 Reflexe, ein vollständiger Satz von Friedel-Paaren, θ_{max} = 75.77°; 13 ≥ h ≥ -1, 34 ≥ k ≥ -34, 10 ≥ l ≥ -10) wurden gesam-

melt, davon waren 5109 unabhängig mit R_{merge} = 0.082 (ohne Friedel-Paare), Strukturlösung mit dem Paket TEXSAN (Molecular Structure Co., TEXSAN, Single Crystal Structure Analysis Package, The Woodlands, TX77381, USA, 1992), Verfeinerung mit SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, 1993) gegen F² mit allen unabhängigen Reflexen, davon 2788 Reflexe mit Intensitäten > 2σ(I). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die meisten H-Atome wurden mit vorgegebenen X–H-Bindungslängen (X = Bindungspartner) in die Verfeinerung miteinbezogen. Die Lagen einiger Wasserstoffatome (beispielsweise die der beiden Wassermoleküle) wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit Wasserstoffbrücken passender Geometrie bekräftigt. R1 = 0.0602, wR2 = 0.1369, GOF = 1.095 für Reflexe mit I > 2σ(I). Der Flack-Parameter x = 0.01 (2) bestätigt die absolute Konfiguration (H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-100266“ 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: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [5] Das zuvor hergestellte saure Calciumsalz oder Dibenzoylweinsäure und Calciumoxid wurden in heißem Ethanol gelöst und die Lösung anschließend mit dem racemischen Ester versetzt. Die Kristallisation kann in einigen Fällen aus dieser Lösung, häufiger jedoch aus einem durch Zugabe weiterer Lösungsmittel (z. B. Aceton, Toluol oder Ethylacetat) erhaltenen Lösungsmittelgemisch erfolgen. Die meisten Komplexe wurden jedoch nach Verdampfen des Ethanols aus einem esterartigen Lösungsmittel abgetrennt.

- [6] Charakterisierung mit thermoanalytischen Verfahren (TGA, EGD), Elementaranalyse und ICP-AES. Die Struktur des mit zwei Molekülen Methylmandelat gebildeten Komplexes wurde mit Röntgenbeugung bestimmt. (A. Mravík, Zs. Böcskei, Z. Katona, I. Markovits, Gy. Pokol, D. K. Menyhárd, E. Fogassy, *Chem. Commun.* **1996**, 1983–1984). In einigen Fällen tritt bei etwa höherer Temperatur oder sogar bei Raumtemperatur eine teilweise Zersetzung auf. Die Messungen wurden an luftgetrockneten Proben durchgeführt, die 0.5–2% flüchtige Verunreinigungen enthalten können. Ferner kann das relativ hohe Molekulargewicht zu ungenauen Ergebnissen führen.

- [7] Die Racematspaltung von Ethylmandelat in Anwesenheit einfacher Ester mit C₂–C₄-Alkoholen ergab Komplexsalze, bei denen die ee-Werte des Ethylmandelats im Bereich von 31–78% lagen.

Ferromagnetische Kopplung im zweikernigen Bis(μ-end-on-azido)eisen(III)-Komplexanion von [Fe^{II}(bpym)₃]₂[Fe^{III}(N₃)₁₀] · 2H₂O^{**}

Giovanni De Munno,* Teresa Poerio, Guillaume Viau, Miguel Julve* und Francesc Lloret

Für die Magnetochemie ist das Design neuartiger vielkerniger Verbindungen, die ferromagnetische Kopplungen aufweisen, eine Herausforderung.^[1] Drei Merkmale, die diese Eigenschaft bedingen könnten, sind genannt worden:^[2] 1) die notwendige oder 2) die zufällige Orthogonalität der magnetisch wechselwirkenden Orbitale sowie 3) Spinpolarisationseffekte. Das zweite Merkmal beruht auf dem Vorhandensein bestimmter Strukturparameter, deren kontrollierte Einstellung während der Synthese kaum möglich ist. Die di-μ-OH-verbrückten Kupfer-

[*] Prof. M. Julve, Dr. G. Viau, Dr. F. Lloret
Departament de Química Inorgànica
Facultat de Química de la Universitat de València
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot, València (Spanien)
E-mail: miguel.julve@uv.es

Prof. G. De Munno, T. Poerio
Dipartimento di Chimica
Università degli Studi della Calabria
87030 Arcavacata di Rende, Cosenza (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT, Spanien) (Projekt PB94-1002) und dem Ministero dell'Università et della Ricerca Scientifica e Tecnologica (Italien) unterstützt. G. V. dankt dem spanischen Ministerium für Erziehung und Wissenschaft für ein Postdoc-Stipendium.