

- 33.1 (C(7) oder C(8)), 30.5 (CH_3SnMe_3), – 10.1 (SnMe_3); HR-MS: m/z ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_1\text{Sn}_1$: 287.0696; gef.: 287.0702.
- 2: Eine Lösung von $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (758 mg, 2.01 mmol) in Dichlormethan (25 mL) wurde in einem Schlenk-Gefäß unter Rühren in 5 min mit 1- SnMe_3 (1.16 g, 4.02 mmol) versetzt, woraufhin sie orangefarben wurde. Es wurde 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Feststoff mit Dichlormethan gewaschen. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, der Rückstand gründlich mit Pentan gewaschen und dann mit Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und es blieben 478 mg (59%) eines analysenreinen, orangefarbenen Pulvers zurück. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 5.72 (dd, J = 7 Hz, 2H, zentrales Allyl-H), 4.31 (d, J = 7 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 4.29 (d, J = 7 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 3.73 (br. s, 4H, Brückenkopf-H), 2.48 (s, 6H, NMe), 2.23 (s, 8H, CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 5.38 (dd, J = 7.3 Hz, 2H, zentrales Allyl-H), 4.26 (br. s, 4H, terminales Allyl-H), 3.54 (br. s, 4H, Brückenkopf-H), 2.29 (s, 6H, NMe), 1.84 (s, 4H, CH_2), 1.68 (m, 4H, CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 132.0 (C(3)) 87.6 (C(2) und C(4)), 67.0 (C(1) und C(5)), 41.2 (NMe), 38.9 (CH_2); Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Zr}$: C 47.28, H 5.95, N 6.89; gef.: C 46.78, H 5.85, N 6.60; HR-MS: m/z ber.: 404.0364; gef.: 404.0361.
- 3: 2 (118 mg, 0.290 mmol) wurde in 10 mL THF gelöst und auf $\sim -30^\circ\text{C}$ gekühlt. Diese Lösung wurde mit MeLi (1.4 M in Et_2O , 414 μL , 0.580 mmol) versetzt und 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach der Filtration der Extrakte wurden die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im Vakuum entfernt. Man erhielt 94.6 mg (89%) eines analysenreinen, gelben Feststoffs. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 4.86 (dd, J = 7.4 Hz, 2H, zentrales Allyl-H), 3.87 (d, J = 7.3 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 3.86 (d, J = 7.3 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 3.31 (m, 4H, Brückenkopf-H), 2.12 (m, 4H, CH_2), 2.02 (s, 6H, NMe), 1.90 (m, 4H, CH_2), 0.22 (s, 6H, ZrMe_2); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 4.85 (dd, J = 7.2 Hz, 2H, zentrales Allyl-H), 3.87 (d, J = 7.2 Hz, terminales Allyl-H), 3.51 (br. s, 4H, Brückenkopf-H), 2.30 (s, 6H, NMe), 2.23 (s, 8H, CH_2), – 0.30 (s, 6H, ZrMe_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 126.3 (zentrales Allyl-C), 80.4 (terminales Allyl-C), 66.8 (Brückenkopf-C), 40.4 (NMe), 39.9 (CH_2), 25.8 (ZrMe_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 149.7 (zentrales Allyl-C), 103.9 (terminales Allyl-C), 90.1 (Brückenkopf-C), 63.9 (NMe), 63.2 (CH_2), 47.6 (ZrMe_2); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Zr}$: C 59.12, H 8.27, N 7.66; gef.: C 59.43, H 8.38, N 7.60; LR-MS (EI): m/z ber.: 364; gef.: 364.
- 4: 2 (103 mg, 0.254 mmol) wurde in 10 mL THF gelöst und auf $\sim -30^\circ\text{C}$ gekühlt. Diese Lösung wurde mit Benzylmagnesiumchlorid (1 M in Et_2O , 481 μL , 0.481 mmol) versetzt und die Lösung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieben 110 mg (88%) eines orangefarbenen Feststoffs zurück. Durch Diffusion von Pentan in eine Lösung dieses Feststoffs in Toluol bei $\sim -30^\circ\text{C}$ wurden analysenreine Kristalle von 4 erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 7.27 (t, J = 7.7 Hz, 4H, Ar), 7.12 (t, J = 7.7 Hz, 4H, Ar), 6.90 (t, J = 7.2 Hz, 2H, Ar), 5.14 (dd, J = 7.4 Hz, 2H, zentrales Allyl-H), 3.80 (d, J = 7.3 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 3.78 (d, J = 7.3 Hz, 2H, terminales Allyl-H), 2.85 (br. s, 4H, Brückenkopf-H), 2.05 (s, 6H, NMe), 1.95 (m, 4H, CH_2Ph), 1.72 (s, 8H, CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 155.8 (C_{ipso}), 128.9 (zentrales Allyl-C), 128.0 (Ar), 125.7 (Ar), 119.4 (C_{para}), 83.8 (terminales Allyl-C), 66.4 (Brückenkopf-C), 58.6 (CH_2Ph), 40.2 (NMe), 39.5 (CH_2); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Zr}$: C 69.58, H 7.40, N 5.41; gef.: C 69.56, H 7.60, N 5.21.
- Ethen-Polymerisation durch 2 und MAO: In einem Schlenk-Gefäß mit 1 atm Ethen wurde eine Lösung von 2 (5.3 mg, 13 μmol) in 8 mL Toluol in 1 min bei Raumtemperatur mit MAO (Akzo, Typ 4, 3.4 mL, 13 mmol) versetzt. Die Farbe der gelben Lösung schlug sofort nach Dunkelorangefarben, dann nach Blau und schließlich nach Violett um. Diese Farbe verblaßte nach 15–20 min. Die Lösung wurde unter konstantem Druck von 1 atm Ethen 45 min gerührt. Danach wurde die Polymerisation durch vorsichtige Zugabe von angesäuertem Methanol (5% HCl) abgebrochen. Das Polmer wurde abfiltriert und sorgfältig im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 102 mg (17 kgh^{-1} pro mol Katalysator). Ähnliche Reaktionsbedingungen wurden für Kontrollexperimente mit [Cp_2ZrCl_2] verwendet (240 kgh^{-1} pro mol Katalysator).
- Eingegangen am 20 Mai 1997 [Z 10450]
- Stichörter:** Polymere · Sandwichkomplexe · Tropidin · Zirconium
- [1] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987.
[2] H. H. Bräntzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
[3] G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, **1966**, *78*, 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 151.
[4] *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, 1995.
[5] J. Blümel, N. Hertkorn, B. Kanellakopoulos, F. H. Köhler, J. Lachmann, G. Müller, F. E. Wagner, *Organometallics* **1993**, *12*, 3896.
[6] K. J. Shea, *Tetrahedron* **1980**, *30*, 1683.
- [7] G. L. Buchanan, *Chem. Soc. Rev.* **1974**, *3*, 41.
[8] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *464*.
[9] A. Ladenburg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1888**, *217*, 118.
[10] Um die Zersetzung des Produktes zu nicht identifizierbaren Gemischen zu unterdrücken, ist es notwendig, die Deprotonierung bei niedrigen Temperaturen durchzuführen.
[11] SIR92: A. Altomare, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
[12] DIRIDIF92: P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, *The DIRIDIF Program System, Technical Report of the Crystallography Laboratory*, University of Nijmegen (Niederlande), 1992.
[13] Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle von 2 wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine Toluol-Lösung von 2 bei $\sim -30^\circ\text{C}$ erhalten. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden unter Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gelöst. Details der Röntgenstrukturanalysen von 3 und 4 werden an anderer Stelle beschrieben werden. – Kristallstrukturdaten von 2: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Zr}$; orangefarbene, plättchenförmige Kristalle ($0.08 \times 0.14 \times 0.35$ mm), monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 7.0931(2)$, $b = 18.2744(2)$, $c = 12.8139(3)$ Å, $\beta = 85.777(1)$ °, $V = 1652.53(5)$ Å³. 2193 beobachtete Reflexe ($I > 3.00\sigma(I)$); 190 Variablen; $R = 0.028$, $R_w = 0.035$, $R_{\text{all}} = 0.042$, GOF = 1.33. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100489“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
[14] K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton, G. V. Rees, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2290.
[15] W. E. Hunter, D. C. Hrcic, R. V. Bynum, R. A. Penttila, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 750.
[16] Das Molekulargewicht des Polyethylen ist nach ersten Untersuchungen recht hoch bei allerdings breiter Polydispersität ($M_w = 628045$; $M_n = 14267$). Wir danken Dr. Timothy Wenzel und Thomas Peterson, Union Carbide Corp., für die Durchführung dieser Messungen.

Die große Affinität eines Bis(spirobenzopyran)-Azakronenethers für La^{III} und der photoinduzierte Wechsel seiner Ionenselektivität zwischen mehrwertigen und einwertigen Metallionen**

Keiichi Kimura,* Tomohito Utsumi, Takashi Teranishi, Masaaki Yokoyama, Hidefumi Sakamoto, Masanori Okamoto, Ryuichi Arakawa, Hiroshi Moriguchi und Yoko Miyaji

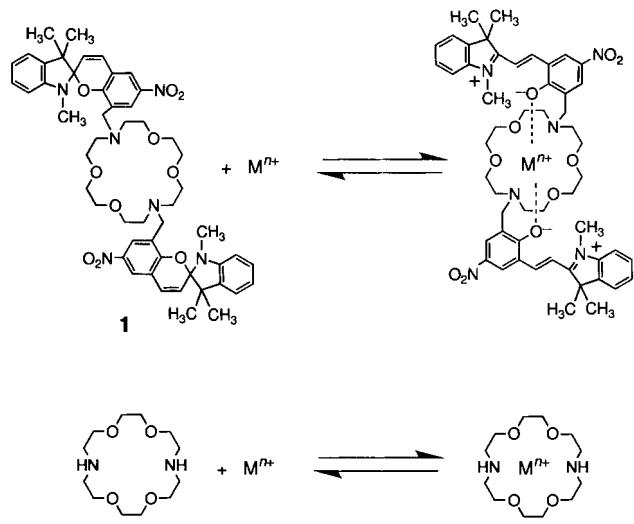
Die Photochromie von Spirobenzopyranderivaten beruht auf dem Wechsel zwischen der elektrisch neutralen Spiropyranform und der zwitterionischen Merocyaninform^[1] und kann zur Steuerung von physikalischen Eigenschaften durch Licht genutzt werden.^[2] Wir interessieren uns für makrocyclische Liganden, deren Metallionen-Komplexierungsfähigkeit und/oder -Se-

[*] Prof. Dr. K. Kimura, T. Utsumi, T. Teranishi, Prof. Dr. M. Yokoyama
Chemical Process Engineering, Faculty of Engineering
Osaka University
Yamada-oka, Suita, Osaka 565 (Japan)
Telefax: Int. + 6/879-7935
E-mail: kimura@chem.eng.osaka-u.ac.jp
Dr. H. Sakamoto
Department of Applied Chemistry, Faculty of Systems Engineering
Wakayama University
Sakaadani, Wakayama 640 (Japan)
M. Okamoto, Prof. Dr. R. Arakawa, H. Moriguchi, Y. Miyaji
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Yamada-oka, Suita, Osaka 565 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur sowie durch die Nagase Science and Technology Foundation gefördert.

lektivität durch Bestrahlung verändert werden können, und ihren Einsatz in den Materialwissenschaften und der analytischen Chemie. Wir haben hierfür 1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran-Derivate entwickelt, die eine Azakronenetherkomponente an der 8'-Position enthalten und bei denen das Phenolat-Sauerstoffatom der Merocyaninform eine bedeutende Rolle bei der Metallionen-Komplexierung spielt, indem es gemeinsam mit einem Stickstoffatom der Azakronenetherkomponente ein Sechsring-Chelat bildet.^[3] Diese Spirobenzopyran-Azakronenether können photochemisch zur Komplexierung einwertiger Metallionen veranlaßt werden und sind erfolgreich in photoresponsive ionenleitenden Systemen eingesetzt worden.^[4]

Kürzlich wurde das Kronenetherderivat **1**, das zwei Spirobenzopyrankomponenten enthält, für die Steuerung der Komplexierung von divalenten Metallionen durch Licht konstruiert.^[5] Bei unseren Untersuchungen stellten wir fest, daß **1** sogar im Dunkeln mehrwertige Metallionen sehr viel stärker bindet als der zugehörige Ausgangsazakronenether **2** (Schema 1). Hier berichten wir über die außergewöhnlich große Affinität von **1** zu La^{3+} und die photochemische Schaltbarkeit seiner Ionenselektivität zwischen diesem dreiwertigen und einwertigen Metallionen.



Schema 1. Komplexierung von Metallionen durch **1** und **2**.

Die Absorptionsspektren einer äquimolaren Mischung aus **1** und einem Metallion in Acetonitril zeigen im Dunkeln eine signifikante Bande zwischen 500 und 600 nm, die der Merocyaninform der photochromen Komponente zugeordnet wurde; in diese isomerisierte **1** beim Binden der Kronenetherkomponente an das Kation. Generell war die Merocyanin-Absorption bei mehrwertigen Metallionen wie Ca^{2+} und La^{3+} viel intensiver als bei einwertigen wie Na^+ und K^+ . Dies weist auf eine größere Affinität von **1** zu mehrwertigen als zu einwertigen Metallionen hin. Einen deutlichen Beleg dafür lieferten ESI-Massenspektren.

In Abbildung 1 sind die Massenspektren von **1** und **2** unter Dunkelbedingungen in Acetonitril in Gegenwart der Nitrate von Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} und Eu^{3+} dargestellt. Mit **2** wurden mittelintensive Peaks für die Na^+ - und K^+ -Komplexe und ein sehr kleiner Peak für den Ca^{2+} -Komplex erhalten. Auf die Komplexierung anderer, besonders

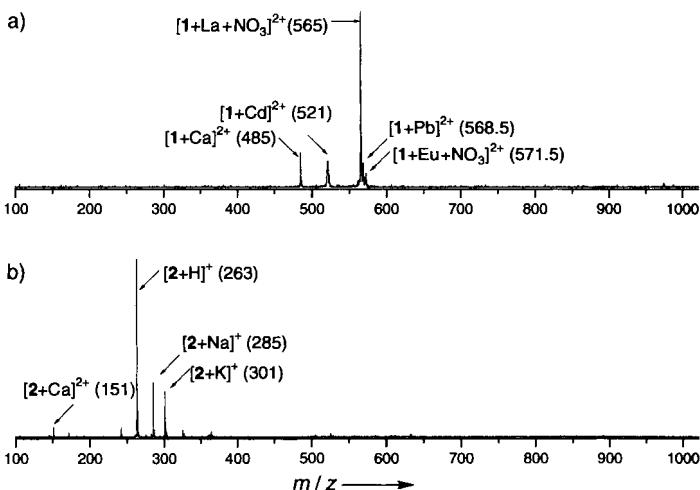


Abb. 1. Massenspektren der Acetonitrillösungen von **1** (a) und **2** (b) in Gegenwart der Nitrate von Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} und Eu^{3+} im Dunkeln. $c(1) = c(2) = c(\text{Metallnitrat}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

dreiwertiger Metallionen durch **2** gibt es keine Hinweise. Diese Beobachtung stimmt gut mit der generellen Ionenselektivität des Diaza[18]kronen-6-Ringes^[6] überein. Überraschenderweise lieferte die Lösung mit **1** keine nennenswerten Peaks für die Komplexe mit einwertigen Metallionen. Statt dessen gibt es mittel intensive Peaks für die Komplexe aus **1** und den divalenten Ionen Ca^{2+} , Cd^{2+} und Pb^{2+} . Am interessantesten allerdings ist, daß der intensivste Peak dem Komplex aus **1** und dem dreiwertigen Ion La^{3+} entspricht.

Folglich sind die Komplexierungseigenschaften von **1** sehr verschieden von denen des Ausgangsazakronenethers, **2**, indem mehrwertige Metallionen einwertigen vorgezogen werden. Dies legt eine starke ionische Wechselwirkung des Phenolat-Ions der Merocyaninkomponente mit dem Metallion in der Kronenetherkomponente nahe. Da die kleinen Kationen Mg^{2+} und Eu^{3+} keinen bzw. einen relativ kleinen Peak für den Komplex mit **1** liefern, ist es für die Bildung eines stabilen Komplexes mit **1** von entscheidender Bedeutung, daß die Größen des Kronenether-Hohlraums und des Metallions zueinander passen.

Das ^{139}La -NMR-Spektrum lieferte wichtige Informationen über die starke Wechselwirkung zwischen La^{3+} und dem Phenolat-Ion im Komplex **1-La**³⁺ (Abb. 2). Ein ^1H -NMR-Experiment hatte ergeben, daß sogar im Dunkeln beide Spirobenzopyrankomponenten im Komplex **1-La**³⁺ in die Merocyaninform isomerisieren. Zugabe von **2** in hoher Konzentration zur Lösung von La^{3+} in Acetonitril bewirkte eine Verbreiterung und Hochfeldverschiebung des ^{139}La -NMR-Signals (vgl. Abb. 2a und c). Dies bedeutet, daß La^{3+} vom Kronenether über eine Ion-Dipol-Wechselwirkung komplexiert wird und der Komplex relativ unsymmetrisch ist. Im Gegensatz dazu bewirkte die Zugabe von **1** eine Aufschärfung und Tieffeldverschiebung des Signals (Abb. 2b), was bedeutet, daß die Phenolat-Sauerstoffatome der Merocyaninform von **1** stark als axiale Liganden mit dem im Kronenether-Hohlraum eingeschlossenen La^{3+} wechselwirken. Berücksichtigt man, daß der La^{3+} -Komplex von **1** im Massenspektrum einen einzigen Peak liefert, der $[\text{1} + \text{La} + \text{NO}_3]^{2+}$ zuordnen ist, so kompensieren nicht nur die beiden Phenolat-Ionen, sondern auch ein Nitrat-Ion die positiven Ladungen von La^{3+} . Die Schärfe des NMR-Signals spricht außerdem dafür, daß die Asymmetrie des **2-La**³⁺-Komplexes in **1-La**³⁺ durch die axiale Wechselwirkung mit den Phenolat-Sauerstoffatomen vermindert ist. Sicherlich ist diese starke ionische oder koordinative Wechselwirkung mit den Phenolat-Ionen die Ursache für die

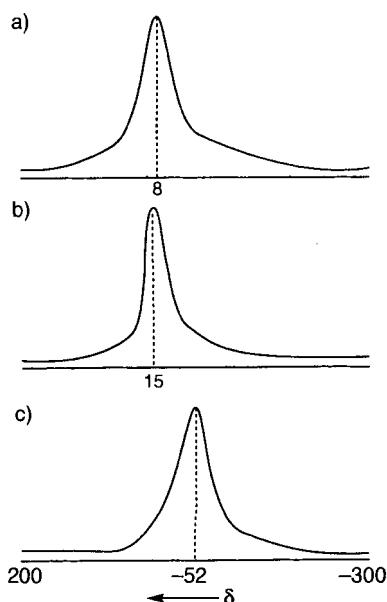


Abb. 2. ^{139}La -NMR-Spektren einer Acetonitrillösung von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ohne (a) und in Gegenwart von 1 (b) bzw. 2 (c) im Dunkeln. $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 2 \times 10^{-2}$, $c(1) = 1.5 \times 10^{-2}$, $c(2) = 3 \times 10^{-1}$ mol dm^{-3} .

außergewöhnliche Selektivität von 1 für mehrwertige Metallionen, besonders La^{3+} , gegenüber einwertigen Ionen.

Da sich 1 und 2 in der Selektivität für ein- und mehrwertige Metallionen so stark unterscheiden, sollte die Photoisomerisierung der Merocyaninform von 1 zurück zur elektrisch neutralen Form des Spiropyans dessen Ionenselektivität von mehrwertigen auf einwertige Metallionen umlenken. Um dies experimentell zu verifizieren, führten wir ESI-MS-Experimente mit 1 in einem Spektrometer durch, das mit einer Online-Bestrahlungsapparatur ausgerüstet war.^[17] Wie bereits angemerkt, hat 1 eine wesentlich größere Affinität zu mehrwertigen als zu einwertigen Metallionen. In Gegenwart von 100 Moläquiv. K^+ und 1 Moläquiv. La^{3+} lässt sich jedoch der Peak des 1- K^+ -Komplexes zusammen mit dem des 1- La^{3+} -Komplexes beobachten (Abb. 3a). Das Massenspektrum, das unmittelbar nach der Bestrahlung der Lösung von 1 in Acetonitril in einer Glaskapillare in der ESI-Einheit mit sichtbarem Licht (> 500 nm) aufgenommen wurde (Abb. 3b), zeigt, daß das Verhältnis der Peaks von 1- La^{3+} zu 1- K^+ deutlich kleiner geworden ist. Es ist offensichtlich, daß die Ionenselektivität von 1 von La^{3+} auf K^+ umge-

schaltet werden kann. Wird die Bestrahlung beendet, stellt sich erneut die La^{3+} -Selektivität ein.

Somit ist eindeutig belegt, daß die extrem große Affinität von 1 zu La^{3+} auf die wirkungsvolle Wechselwirkung mit zwei Phenolat-Sauerstoffatomen der Merocyaninform zurückzuführen ist und daß ein Wechsel der Selektivität von La^{3+} zu K^+ durch sichtbares Licht induziert werden kann.

Eingegangen am 14. Mai 1997 [Z 10436]

Stichwörter: Kronenverbindungen · Lanthan · Selektivitätsteuerung · Spiroverbindungen · Wirt-Gast-Chemie

- [1] R. C. Bertelson in *Photochromism* (Hrsg.: G. H. Brown), Wiley Interscience, New York, 1971, S. 45–431.
- [2] a) J. Sunamoto, K. Iwamoto, Y. Mohri, T. Kominato, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5502–5504; b) J. D. Winkler, K. Deshayes, B. Shao, *ibid.* **1989**, *111*, 769–770; c) S. Kato, M. Aizawa, S. Suzuki, *J. Membr. Sci.* **1976**, *1*, 289–300; d) J. Anzai, A. Ueno, T. Osa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 688–689; e) M. Irie, K. Hayashi, *Nippon Kagaku Kaishi* **1984**, 227–232; f) O. Ryba, J. Petranek, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 125–128; g) M. Irie, T. Wayanagi, Y. Taniguchi, *Macromolecules* **1985**, *18*, 2418–2422; h) F. Ciardelli, D. Fabbri, O. Pieroni, A. Fissi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3470–3472.
- [3] a) K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 613–619; b) zu ähnlichen Spirobenzopyran-Kronenether-Derivaten mit anderen Kronenetherkomponenten siehe M. Inouye, M. Ueno, T. Kitao, K. Tsuchiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8977–8979; S. Akabori, Y. Fujimine, *59th National-Meeting of the Chemical Society of Japan 1990*, Abstract 1E315.
- [4] K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5614–5617.
- [5] K. Kimura, T. Teranishi, M. Yokoyama, *Supramol. Chem.* **1996**, *7*, 11–13.
- [6] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721–2085.
- [7] Die Probenlösung wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von $0.15 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ von der Spitze einer Quarzglaskapillarnadel zerstäubt, an die eine Spannung angelegt wurde, die 3.5 kV höher war als die der Gegenelektrode.

Asymmetrische Selbstreplikation chiraler 1,2-Aminoalkohole durch hohenantioselektive, autoinduktive Reduktion**

Takanori Shibata, Tomohide Takahashi,
Takashi Konishi und Kenso Soai*

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Selbstreplikation ist wie die Chiralität der Bausteine eines der charakteristischsten Merkmale lebender Organismen. Daher ist die Selbstreplikation eines chiralen Moleküls von hohem Interesse. Das Konzept der Selbstreplikation wurde jedoch bei der asymmetrischen Synthese bisher nicht genutzt, d. h., nahezu alle üblichen bekannten asymmetrischen Synthesen benötigen chirale Hilfsstoffe mit Strukturen, die sich von denen der chiralen Produkte unterscheiden. Die einzigen Ausnahmen sind die einen

[*] Prof. Dr. K. Soai, Dr. T. Shibata, T. Takahashi, T. Konishi
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science
Science University of Tokyo
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162 (Japan)
Telefax: Int. + 81/3/3235-2214
E-mail: ksoai@ch.kagu.sut.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch das Proposed-Based Advanced Industrial Technology R & D Program der japanischen New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) und durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

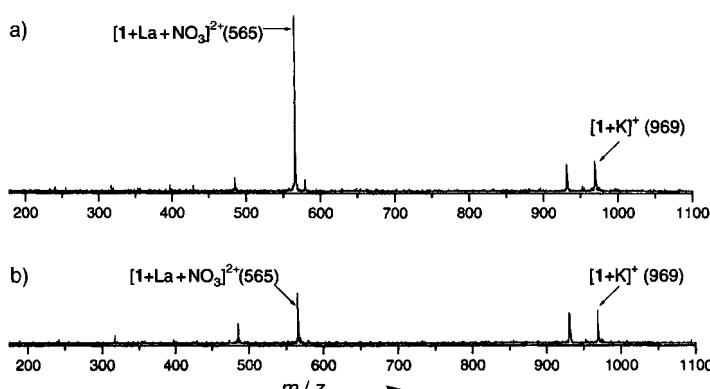


Abb. 3. Massenspektren einer La^{3+} und K^+ enthaltenden Acetonitrillösung von 1 im Dunkeln (a) und nach 20 min Bestrahlung mit sichtbarem Licht (b). $c(1) = 1 \times 10^{-5}$, $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 1 \times 10^{-5}$, $c(\text{KNO}_3) = 1 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} ; $\lambda > 500$ nm.