

Die Verwandtschaft der Verbindungen **1** bis **4** mit dem Festkörper BaI_2 ist eindeutig gezeigt. Man kann so eine Art strukturellen Stammbaum aufstellen, aus dem sich der Einfluß der Donorliganden bezüglich deren Anzahl und Größe ablesen läßt (siehe Abb. 1). Ziel kommender Untersuchungen ist es, diesen Stammbaum durch Verwendung anderer Ligandensysteme zu erweitern und auf andere Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide zu übertragen. Des weiteren stellt sich die Frage, ob die neuen Strukturen untereinander kombinierbar sind und einen Zugang zu neuen Gittern darstellen.

Experimentelles

1: Wasserfreies Bariumiodid zersetzt sich an Luft unter Reaktion mit Wasser zu farblosen Kristallen der Verbindung **1**.

2: Man löst 0.5 g (1.17 mmol) $\text{BaI}_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2$ in 30 mL getrocknetem und frisch destilliertem Aceton. Aus der gelben Lösung lassen sich nach 48 h bei -30°C hellgelbe Quader isolieren, die mittels Kristallstrukturanalyse als **2** identifiziert werden konnten. Die Kristalle zersetzen sich oberhalb von -10°C . An Luft geben sie unter Zerfall Lösungsmittelmoleküle ab.

Ein weiterer Syntheseweg besteht in der Umsetzung von trockenem BaI_2 mit technischem Aceton. Aus dieser Lösung läßt sich ebenfalls das gewünschte Produkt bei -30°C isolieren.

3: 0.5 g (1.28 mmol) BaI_2 (im Hochvakuum bei 500°C getrocknet) werden in 50 mL frischdestilliertem THF unter Inertgas gelöst. Die gelbe Lösung wird auf ca. die Hälfte des Volumens eingeeengt und mit 10 mL Diethylether überschichtet. Bei -30°C kristallisieren hellgelbe, quaderförmige Kristalle von **3**. Die Verbindung ist bei Raumtemperatur und an Luft extrem empfindlich und zersetzt sich unter Abgabe von Lösungsmittelmolekülen.

4: 0.4 g (1 mmol) trockenes (siehe **3**) BaI_2 werden in 30 mL frisch destilliertem THF unter Inertgas durch Erhitzen gelöst. Um hellgelbe, rautenförmige Kristalle von **4** zu erhalten, bedarf es der Lagerung bei -30°C . Die Kristalle müssen auch bei dieser niedrigen Temperatur gehandhabt werden.

Eingegangen am 6. Mai 1997 [Z10417]

Stichwörter: Barium • Festkörperstrukturen • Iod • Ligandeneffekte

- SHELXS86[10] unter Verwendung direkter Methoden gelöst und mit SHELXL93[11] anisotrop verfeinert werden. Dabei wurde eine Fehlordnung der Methylgruppe des Acetonmoleküls aufgelöst, das C-Atom nicht anisotrop verfeinert. Auf eine Berechnung der H-Lagen wurde daher verzichtet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-380094 angefordert werden.
- [5] a) D. L. Kepert, A. F. Waters, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 117; b) D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. F. Waters, A. H. White, *ibid.* **1996**, *49*, 47
- [6] Kristallstrukturanalyse von **3**: $[\text{BaI}_2(\text{THF})_3]_{1/3}$, $M = 607.45 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 13.451(3) \text{ \AA}$, $b = 15.603(3) \text{ \AA}$, $c = 9.426(2) \text{ \AA}$, $\beta = 106.38(3)^\circ$, $V = 1897.9(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.098 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1096$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 5.030 \text{ mm}^{-1}$, Reflexe 2228, davon 2079 unabh. und 2001 beob. ($> 2\sigma$), Parameter 110, GOF = 1.061, $R1 = 0.0840$, $wR2 = 0.2494$ (gegen $|F^2|$). **3** wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf Nonius, Delft im Stickstoffstrom bei -70°C vermessen. Die Struktur konnte mit Hilfe der Programme SHELXS86[10] und SHELXL93[11] gelöst und verfeinert werden. Dabei wurde für ein THF-Molekül eine Fehlordnung der C-Atome durch Einführung von Split-Positionen berücksichtigt und auf eine anisotrope Verfeinerung verzichtet. Auf eine Berechnung der zugehörigen H-Atomlagen wurde verzichtet. Die H-Atomlagen der anderen THF-Gruppe wurden berechnet. Daraus und aus der Zersetzung des Kristalls während der Messung resultiert auch der für diese Schweratomstruktur recht hohe R-Wert von $R1 = 0.0840$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404952 angefordert werden.
- [7] B. W. Skelton, A. F. Waters, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 99.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **4**: $[\text{BaI}_2(\text{THF})_4] \cdot \text{THF}$, $M = 1675.61 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.469(3) \text{ \AA}$, $b = 13.323(2) \text{ \AA}$, $c = 27.664(4) \text{ \AA}$, $\beta = 92.04(2)^\circ$, $V = 3487.8(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.515 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 1528$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 2.934 \text{ mm}^{-1}$, Reflexe 7118, davon 6119 unabh. und 6101 beob. ($> 2\sigma$), Parameter 259, GOF = 1.189, $R1 = 0.0585$, $wR2 = 0.1307$ (gegen $|F^2|$), PSI-Scan. **4** wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma STOE bei -70°C im Stickstoffstrom vermessen. Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS86[10] unter Verwendung direkter Methoden gelöst und mit SHELXL93[11] verfeinert werden. Die H-Atome der an Barium gebundenen THF-Moleküle wurden ideal berechnet. Für zwei weitere Moleküle THF in der Zelle konnten Fehlordnungen aufgelöst und zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von jeweils $\frac{1}{2}$ verfeinert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407359 angefordert werden.
- [9] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 477.
- [10] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [11] G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.*, im Druck.

Rheniumkomplexe mit photochemisch variierbarem Anthracenteil: ein molekularer Schalter**

Andreas Beyeler, Peter Belser* und Luisa De Cola

Supramolekulare Systeme zeichnen sich gegenüber einfachen Verbindungen dadurch aus, daß sie komplexere Funktionen ausüben können. Als molekulare Vorrichtungen (molecular devices) können sie, je nach Art des Systems, auch eine praktische Anwendung finden. Zu einer besonders interessanten Gruppe gehören hier die molekularen Schalter, die sich im Bereich der Datenverarbeitung als Speicherelemente anbieten.^[1,2] Bei der Betrachtung eines einfachen Ja/

[*] Prof. Dr. P. Belser, Dr. A. Beyeler
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Pérolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)
Telefax: Int. + 26/3009738
E-mail: Peter.Belser@unifr.ch

Dr. L. De Cola
Dipartimento di Chimica, Università di Bologna
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

- [1] a) T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 11, 1345; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624; c) C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169; d) S. Pohl, M. Peters, D. Haase, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 741; e) W. S. Sheldrick, J. Kiefer, *ibid.* **1992**, *47*, 1079; f) K. Hyvärinen, M. Klinga, M. Leskelä, *Polyhedron* **1996**, *15*, 13, 2171; g) M. Drieß, G. Hüttner, N. Knopf, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 316; h) D. Hoffmann, A. Dorigo, P. v. R. Schleyer, H. Reif, D. Stalke, W. S. Sheldrick, E. Weiss, M. Geissler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 262; i) H. Nöth, H. Sachdev, M. Schmidt, H. Schwenk, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 105; j) C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 341 und 1925, zit. Lit.; k) A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *301*, 395; l) K. F. Tesh, D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2409; m) Y. H. Kim, J. Calabrese, C. McEwen, *ibid.* **1996**, *118*, 1545.
- [2] E. B. Brackett, T. E. Brackett, R. L. Sass, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2132.
- [3] Kristallstrukturanalyse von **1**: $[\text{BaI}_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2]_{3/2}$, $M = 427.17 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 11.042(2) \text{ \AA}$, $b = 7.574(2) \text{ \AA}$, $c = 8.622(2) \text{ \AA}$, $\beta = 113.17(2)^\circ$, $V = 662.9(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 4.280 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 728$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 14.292 \text{ mm}^{-1}$, Reflexe = 1921, davon 800 unabh. und 788 beob. ($> 2\sigma$), Parameter 33, GOF = 1.272, $R1 = 0.0352$, $wR2 = 0.0866$ (gegen $|F^2|$), PSI-Scan. **1** wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma STOE bei -70°C im Stickstoffstrom vermessen. Die Struktur konnte mit dem Programm SHELXS86[10] unter Verwendung direkter Methoden gelöst und mit SHELXL93[11] komplett anisotrop verfeinert werden. Die H-Atome der Wassermoleküle wurden ideal berechnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407360 angefordert werden.
- [4] Kristallstrukturanalyse von **2**: $[\text{BaI}_2(\mu_2\text{-OH}_2)(\text{OC}_6\text{H}_5)]_{1/2}$, $M = 467.22 \text{ g mol}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnmm$, $a = 9.844(2) \text{ \AA}$, $b = 20.890(4) \text{ \AA}$, $c = 4.8100(10) \text{ \AA}$, $V = 989.1 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.083 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 784$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 9.981 \text{ mm}^{-1}$, Reflexe 2608, davon 1326 unabh. und 1016 beob. ($> 2\sigma$), Parameter 45, GOF = 1.137, $R1 = 0.0319$, $wR2 = 0.0759$ (gegen $|F^2|$), PSI-Scan. **2** wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf Nonius, Delft bei -70°C im Stickstoffstrom vermessen. Die Struktur konnte mit dem Programm

Nein-Schalters^[3] zeichnet sich eine, durch Licht schaltbare Einheit gegenüber den Redox- und pH-Schaltern dadurch aus,^[4] daß sie nicht unbedingt in Lösung, sondern auch in fester Matrix anwendbar ist.

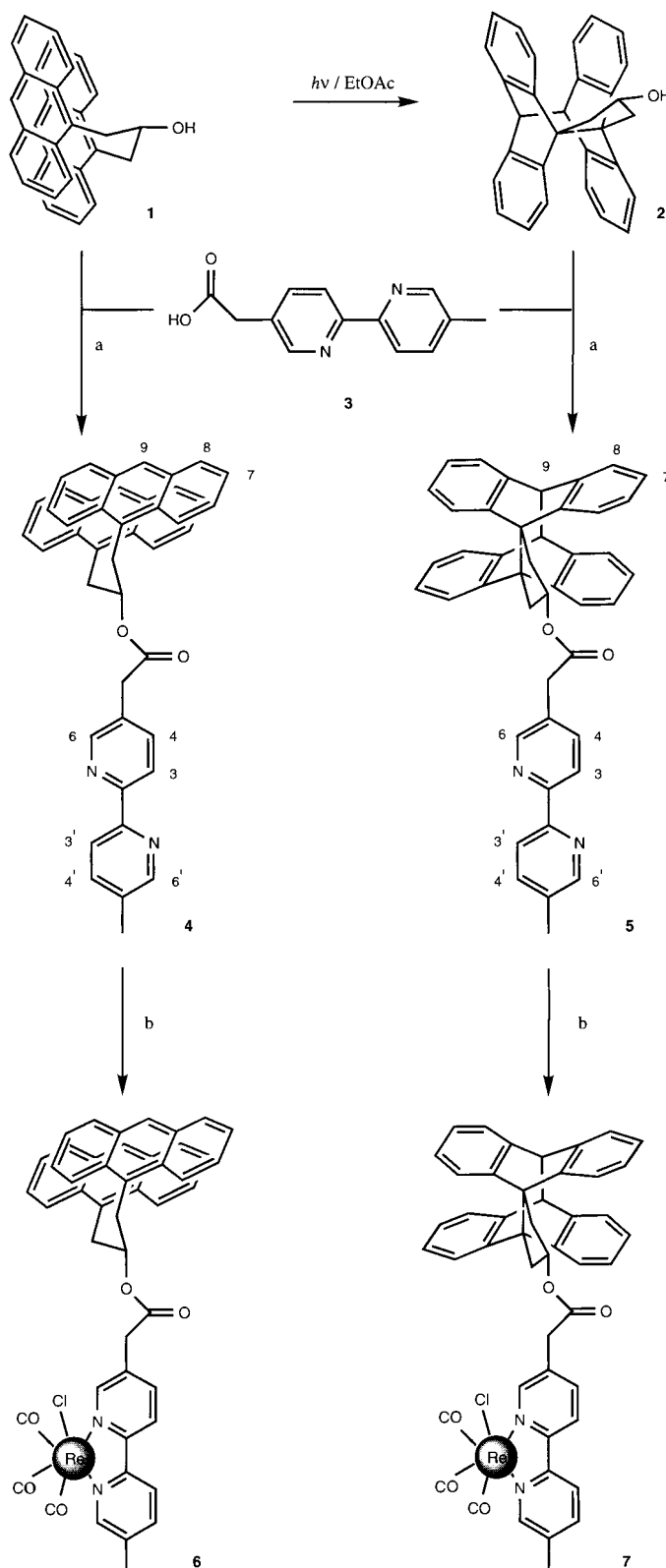
Das hier beschriebene System ist ein Beispiel für einen solchen Photoschalter. Er besteht aus zwei getrennten Unter-einheiten, einerseits dem Schaltteil und andererseits dem Detektor. Letzterer wird durch den Schaltteil insofern beeinflusst, als daß er den Zustand des Schalters nach außen vermittelt. In der vorliegenden molekularen Vorrichtung wurde eine bereits bekannte Einheit, welche aus zwei parallelen Anthracenen besteht, als Schaltteil gewählt.^[5] Die durch eine C₃-Brücke verbundenen Anthracene werden durch Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Bereich intramolekular dimerisiert (1→2). Die Rückreaktion (2→1) tritt bei Bestrahlung mit UV-Licht von 254 nm ein. Durch die Verknüpfung mit einem 2,2'-Bipyridin(bpy)-Liganden wird der Schaltteil für eine Komplexbildung zugänglich. Das komplexierte Metallzentrum wirkt dann als Detektor, indem die Intensität der metallzentrierten Emission je nach Zustand der Schalteinheit unterschiedlich ist.

Da der Alkohol 1 aus sterischen Gründen für chemische Reaktionen schlecht zugänglich ist, war die Esterbildung die einzige Möglichkeit zur Verknüpfung des Schalt- und Ligand-teils. Auch die Wahl der eingesetzten Säure war für die Produktbildung entscheidend. Zur Veresterung mußte Diisopropylcarbodiimid statt des üblichen Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)^[6] eingesetzt werden, da letzteres mit dem entstandenen Ester 4 ein 1:1-Addukt bildet. Damit die Schaltvorgänge getrennt untersucht werden konnten, wurden ausgehend von den jeweiligen Alkoholen 1 und 2 beide Ligandformen 4 bzw. 5 synthetisiert. Die beiden Rheniumkomplexe 6 und 7 wurden nach bekannten Methoden hergestellt (Schema 1).^[7]

Der Schaltvorgang 4→5 kann durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht und die Rückreaktion 5→4 mit UV-Licht ausgelöst werden. Die Veränderung des Spektrums durch die Bestrahlung kann leicht anhand der sich verändernden Absorptionen z. B. bei 256 und 388 nm verfolgt werden (siehe Pfeile in Abb. 1). Da Anthracene außer der gewünschten 4π+4π-Cyclisierung auch eine irreversible Photoaddition von Singlettsauerstoff in Form einer 9,10-μ-Peroxo-Brücke eingehen, müssen die Bestrahlungsversuche unter Ausschluß von Sauerstoff stattfinden. In allen vorliegenden Beispielen wurde deshalb die Lösung mit Argon gesättigt. Um die Reversibilität des Schalters zu überprüfen, wurde der geschlossene Ligand 5 in Cyclohexan fünf Minuten mit einer UV-Lampe bestrahlt, gefolgt von einer Bestrahlung (10 min) mit sichtbarem Licht. Nach diesem Zyklus wurde der Anfangszustand beinahe wieder erreicht (Einschub in Abb. 1). Für die Hin- und Rückreaktion wurden jeweils stetige Veränderungen der Signale beobachtet. Während des ersten Zyklus wurden zur genaueren Betrachtung der Reaktion Messungen in kürzeren Intervallen durchgeführt, in den weiteren Zyklen wurde darauf verzichtet.

Die getrennt hergestellten Rheniumkomplexe 6 und 7 weisen eine stark unterschiedliche Emission auf. Während die Emission von 7 wie erwartet auftritt, ist sie bei 6 nahezu vollständig gelöscht (Abb. 2). Die beiden Anthracene löschen die Emission im Komplextteil sehr effektiv, was auch in anderen Komplexen beobachtet worden ist. Es findet in diesem Fall ein schneller Energietransfer von der Metallkomplexeinheit zum Anthracenteil statt.

Die Kombination der photochemisch veränderbaren Anthraceneinheit mit der beobachtbaren Emission aus dem



Schema 1. Synthese des Anthracen-Rheniumkomplex-Schalters: a) Diisopropylcarbodiimid, DMAP, CH₂Cl₂; b) [Re(CO)₂Cl], Toluol.

Rheniumteil ermöglicht erst die Funktion des vorliegenden Schalters. Eine weitere, wichtige Bedingung ist die Reversibilität solcher Systeme, die in den vorliegenden Verbindungen gewährleistet ist.

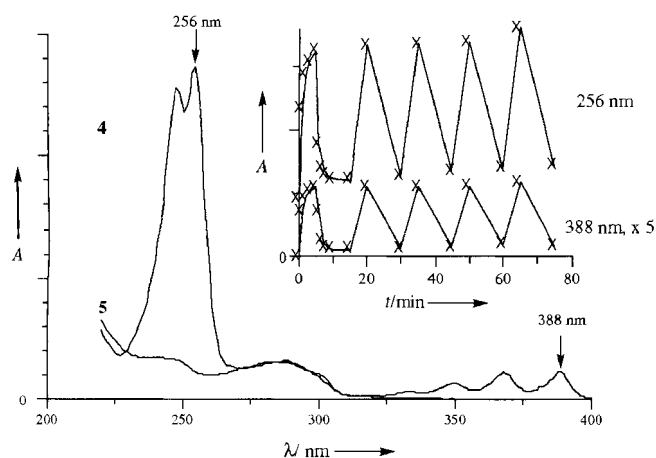


Abb. 1. Absorptionsspektren der Liganden **4** (offene Form) und **5** (geschlossene Form) sowie Diagramm zur Reversibilität des Schaltvorganges (Einschub).

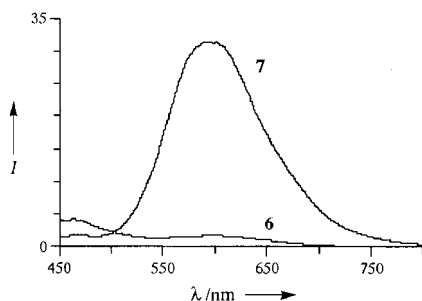


Abb. 2. Emissionsspektren der Rheniumkomplexe **6** (offene Form) und **7** (geschlossene Form).

Durch die photoinduzierte $4\pi+4\pi$ -Cyclisierung der parallelen Anthracene werden die ausgedehnten π -Systeme unterbrochen und können somit nicht mehr als Quencher wirken. Bei der kontinuierlichen Bestrahlung von **6** mit sichtbarem Licht sollte eine, mit der Bestrahlungsdauer zunehmende Rheniumemission sichtbar werden, was experimentell bestätigt wird. Eine entsprechende Abnahme der Emission wird bei **7** beobachtet, sobald dessen Lösung mit UV-Licht bestrahlt wird. Vorversuche ergaben, daß Solvatisierungseffekte die Reaktionsgeschwindigkeit des Schaltvorganges wesentlich beeinflussen. Je nach der Wahl des Lösungsmittels können Nebenreaktionen auftreten.

Bei diesem System handelt es sich um einen neuen, effizienten Photoschalter, der eine reversible Veränderung der Emission einer örtlich getrennten Untereinheit des Moleküls ermöglicht. Um die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften der Verbindungen eingehend zu untersuchen, werden zur Zeit weiterführende Experimente an den Rhenium- sowie an analogen Rutheniumkomplexen durchgeführt.

Experimentelles

1: Die Synthese wurde nach Becker[5] durchgeführt, das Produkt wurde allerdings durch Soxhlet-Extraktion gereinigt. Mit *n*-Hexan wurde solange heiß extrahiert, bis in der Hülse kein Anthracen (SiO_2 , Hexan/Ethylacetat (8/2), $R_f = 0.82$) mehr nachweisbar war (14 h). Der Rückstand in der Soxhlet-Hülse wurde mit 100 mL Dichlormethan heiß extrahiert. Nach dem Abkühlen wurden die gelben Kristalle abfiltriert (41% Ausbeute).

3: 3.68 g (20 mmol) 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin wurden in 50 mL wasserfreiem THF gelöst und unter Argon auf -78°C gekühlt. Durch ein Septum wurden

langsam 13.3 mL (20 mmol) LDA-Lösung (1.5 M in Cyclohexan) zugetropft, und die Mischung wurde 2 h gerührt. In die schwarze Lösung wurde wasserfreies gasförmiges CO_2 eingeleitet, wobei sich die Temperatur erhöhte und schließlich eine klare gelbe Lösung entstand. Es wurde 1 h bei -78°C unter CO_2 -Gaszustrom weitergerührt und die Lösung allmählich auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein leicht gelber Niederschlag ausfiel. Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser wurden die Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in 200 mL 1 M NaOH aufgenommen, mit 200 mL Hexan extrahiert und die organische Phase zweimal mit je 100 mL 1 M NaOH gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit 3 M HCl auf pH 5 gebracht und bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach dem Trocknen bei 50°C und 200 mbar erhielt man **3** (2.38 g, 10.4 mmol, 52%). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25°C , TMS): $\delta = 12.50$ (br. s, 1 H, COOH), 8.53 und 8.51 (je s, 1 H, CH(6 bzw. 6')), 8.29 und 8.25 (je d, 1 H, CH(3 bzw. 3')), 7.80 und 7.74 (je dd, 1 H, CH(4 bzw. 4')), 3.70 (s, 2 H, CH_2), 2.35 (s, 3 H, CH_3); MS (EI): m/z : 228 (M^+), 183 ($M^+ - \text{COOH}$), 155 ($M^+ - \text{CH}_2\text{COOH}$), 141 (bpy), 128, 115, 102, 92, 65, 51, 45; HR-MS: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$: 228.0899, gef.: 228.0891.

4: 133 mg (0.58 mmol) **3**, 240 mg (0.58 mmol) **1** und eine Spatelspitze 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) wurden in 40 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 120 mg (0.95 mmol) Diisopropylcarbodiimid wurde die Apparatur mit einem Trockenrohr verschlossen und 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Kieselgur filtriert und mit 40 mL Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde zweimal mit 50 mL 1 M HCl, zweimal mit 50 mL 1 M NaOH und mit 50 mL Wasser extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und zur Trockne eingengt. Das gelbe Rohprodukt wurde in THF gelöst und mit der gleichen Menge Kieselgur zur Trockne eingengt, auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und mit Hexan/Ethylacetat (8/2) eluiert, bis nichtumgesetztes **1** vollständig abgetrennt war. Anschließend wurde mit THF eluiert. Das nach dem Einengen erhaltene Pulver wurde über eine Sephadexsäule (LH-20, Eluens THF) gereinigt, um den entstandenen Harnstoff abzutrennen. Man erhält 200 mg (0.32 mmol, 55%) **4**. Schmp. $233-235^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 8.50$ (d, 1 H, CH(6')), 8.36 (s, 2 H, CH(9)), 8.24 (d, 1 H, CH(3')), 8.22 (d, 1 H, s, CH(6)), 8.08 (d, 1 H, CH(3')), 7.96 (d, 8 H, CH(8)), 7.61 (dd, 1 H, CH(4')), 7.40–7.25 (m, 8 H, CH(7)), 7.09 (dd, 1 H, CH(4)), 5.78 (quint., 1 H, CHO), 4.14 und 3.79 (je dd, 2 H, CH_2), 3.29 (s, 2 H, CH_2COO), 2.38 (s, 3 H, CH_3); MS (FAB): m/z : 623 (M^+), 530, 485, 438, 423, 394 (1–OH), 229 (**3**), 184 (**3**–COOH), 155 (Me-bpy); korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$.

Der Ester **5** wurde analog aus **2**[5] und **3** hergestellt. Schmp. $226-227^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 8.72$ (d, 1 H, CH(6')), 8.53 (d, 1 H, CH(6)), 8.46 (d, 1 H, CH(3')), 8.34 (d, 1 H, CH(3)), 7.92 (dd, 1 H, CH(4')), 7.66 (dd, 1 H, CH(4')), 7.22 (m, 2 H, CH(7.8)), 7.13 (m, 2 H, CH(7.8)), 6.94 (m, 2 H, CH(7.8)), 6.90–6.77 (m, 10 H, CH(7.8)), 5.98 (quint., 1 H, CHO), 4.53 (s, 2 H, CH(9)), 3.90 (s, 2 H, CH_2COO), 2.99 (t, 2 H, CH_2), 2.88 (dd, 2 H, CH_2), 2.41 (s, 3 H, CH_3); MS (FAB): m/z : 623 (M^+), 394 (1–OH), 329, 307, 289, 229 (**3**); korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Rheniumkomplexe[7]: **6:** Unter Argon wurden 273 mg (0.075 mmol) $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ in 10 mL wasserfreiem Toluol gelöst. Bei 60°C wurden im Argongegenstrom 47 mg (0.075 mmol) **4** zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h auf 80°C erhitzt, wobei ein gelber Niederschlag entstand. Die abgekühlte Lösung wurde filtriert, der Feststoff mit 1 mL Toluol und 15 mL Ether gewaschen. Das Rohprodukt wurde in 20 mL Chloroform aufgenommen, mit ca 400 mg Kieselgur versetzt und eingengt. Das gelbe körnige Pulver wurde auf eine Säule (SiO_2 , $11 \times 1 \text{ cm}$) aufgetragen und mit Ethylacetat eluiert, bis die erste Verunreinigung heruntergewaschen war. Darauf wurde der mobilen Phase solange Dichlormethan zugesetzt, bis das Produkt eluiert wurde. Nach dem Eindampfen der Lösungsmittel erhielt man 50 mg (0.054 mmol, 72%) **6** in Form eines blaßgelben Pulvers. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 8.84$ (d, 1 H, CH(6')), 8.53 (d, 1 H, CH(6)), 8.40 und 9.37 (je s, 1 H, CH(9)), 7.97 (td, 8 H, CH(8)), 7.91 (d, 1 H, CH(3')), 7.81 (dt, 1 H, CH(4')), 7.60 (d, 1 H, CH(3)), 7.43–7.29 (m, 8 H, CH(7)), 7.00 (dd, 1 H, CH(4)), 5.87 (quint., 1 H, CHO), 4.20 (m, 2 H, CH_2), 3.91 (dm, 2 H, CH_2), 3.27 (s, 2 H, CH_2COO), 2.49 (s, 3 H, CH_3); MS (FAB): m/z : 928 (M^+), 893 ($M^+ - \text{Cl}$), 844 ($M^+ - 3\text{CO}$), 809 ($M^+ - 3\text{CO} - \text{Cl}$), 499, 454, 426, 307.

7: Unter Argon wurden 273 mg (0.075 mmol) $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ in 10 mL wasserfreiem Toluol gelöst. Bei 60°C wurden im Argongegenstrom 47 mg (0.075 mmol) **5** zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 15 h auf 80°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde abfiltriert, mit 1 mL Toluol gewaschen, in Ether suspendiert, filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 66 mg (0.071 mmol, 94%) **7** in Form eines gelben Pulvers. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 9.04$ (s, 1 H, CH(6')), 8.88 (d, 1 H, CH(6)), 8.21 (dd, 1 H, CH(4')), 8.17 (d, 1 H, CH(3')), 8.08 (dd, 1 H, CH(3)), 7.86 (dd, 1 H, CH(4)), 7.22 (m, 2 H, CH(7.8)), 7.12 (m, 2 H, CH(7.8)), 6.96 (m, 2 H, CH(7.8)), 6.90–6.78 (m, 10 H, CH(7.8)), 6.00 (quint., 1 H, CHO), 4.54 (s, 2 H, CH(9)), 3.99 (s, 2 H, CH_2COO), 3.06 (td, 2 H, CH_2), 2.85 (dd, 2 H, CH_2), 2.52 (s, 3 H, CH_3); MS (FAB): m/z : 928 (M^+), 893 ($M^+ - \text{Cl}$), 844 ($M^+ - 3\text{CO}$), 499 ($M^+ - \text{I}$), 471, 454, 307.

Eingegangen am 15. Mai 1997 [Z10442]

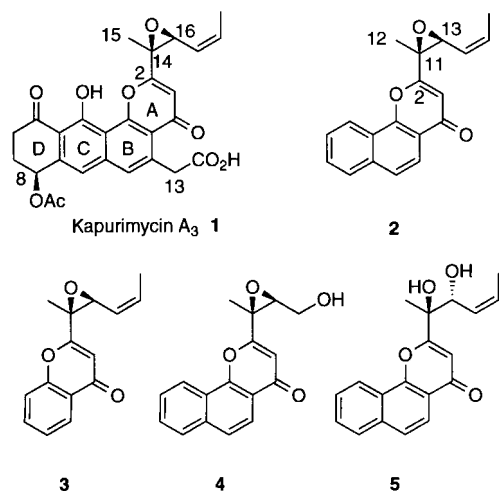
Stichwörter: Energietransfer • Molekulare Schalter • Photochemie • Photoschaltbare Systeme • Rhenium

- [1] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991.
 [2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
 [3] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* 1993, 364, 42.
 [4] L. Fabbri, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* 1995, 24, 197.
 [5] H. D. Becker, K. A. Amin, *J. Org. Chem.* 1989, 54, 3182.
 [6] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* 1978, 90, 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 522.
 [7] a) G. Tapolsky, R. Duesing, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2285; b) L. A. Worl, R. Duesing, P. Chen, L. Delle Ciana, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 849.

Ein ABC-Ringanalogen von Kapurimycin A₃: Synthese und Wirksamkeit in der DNA-Alkylierung**

Kazuhiko Nakatani,* Akimitsu Okamoto und
Isao Saito*

Das Antitumor-Antibiotikum Kapurimycin A₃ **1**^[1] ist strukturell eng mit der Familie der Pluramycine verwandt.^[2] Es alkyliert DNA, indem seine Epoxiduntereinheit Guanin an N7 angreift, wodurch ein Kapurimycin-DNA-Addukt entsteht.^[3] Die hohe Effizienz bei der selektiven Alkylierung an N7 von Guanin läßt den Schluß zu, daß sich die Epoxiduntereinheit in der großen Furche der DNA befindet und über eine präkovalente Intercalation des aromatischen Systems auf N7 des Guanin ausgerichtet ist, wie es bereits für Aflatoxin B₁^[4] und Altromycin B^[5,6] vorgeschlagen wurde. Um die Faktoren für eine so effiziente und selektive Guanin-alkylierung zu bestimmen und um neue DNA-Alkylierungsreagentien mit einer Epoxiduntereinheit zu entwickeln,

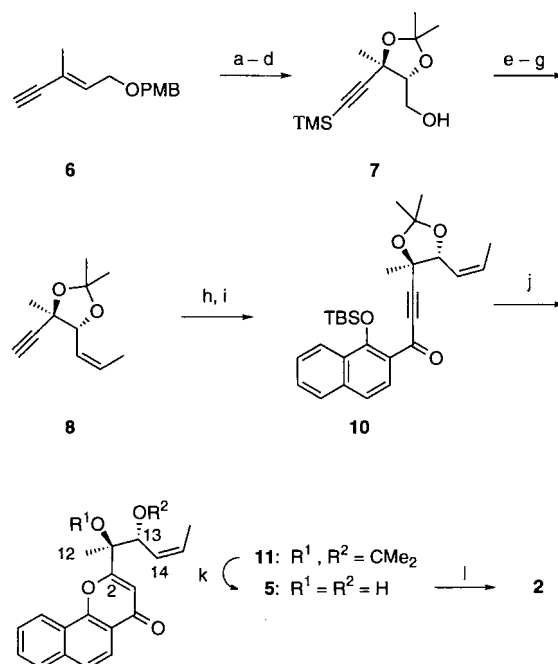


[*] Dr. K. Nakatani, Prof. I. Saito, A. Okamoto
 Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
 Faculty of Engineering, Kyoto University
 Kyoto 606-01 (Japan)
 CREST, Japan Science and Technology Corporation
 Telefax: Int. + 75/753-5676
 E-mail: saito@sbchem.kyoto-u.ac.jp

[**] Wir danken Drs. Y. Uosaki, M. Hara und H. Saito, Kyowa Hakko Kogyo CO., LTD., für hilfreiche Diskussionen und eine großzügige Spende an Kapurimycin A₃.

haben wir sowohl die Derivate **2** und **3**, die die wesentliche Teilstruktur von Kapurimycin enthalten, als auch den entsprechenden Epoxyalkohol **4** und das Diol **5** synthetisiert und ihre Aktivität zur DNA-Alkylierung untersucht. Wir zeigen hier, daß das ABC-Ringanalogen von Kapurimycin A₃, **2**, die Minimalstruktur besitzt, die für die Wirksamkeit und Sequenzselektivität von Kapurimycin A₃ bei der Guaninalkylierung erforderlich ist.

Das ABC-Ringanalogen **2**, das die gleiche absolute Konfiguration wie **1** (14*S*,16*S*) aufweist,^[7] wurde über einen hoch konvergenten Weg hergestellt. Dabei erfolgt eine Kupplung von 1-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-2-naphthaldehyd **9** mit der Vorstufe **8** für die chirale Seitenkette, gefolgt von einem effizienten Ringschluß zum Pyranon (Ring A; Schema 1).



Schema 1. Synthese des ABC-Ringanalogs **2**. a) AD-mix- β , 76%; b) Me₂C(OMe)₂, 95%; c) Li-1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazolid (LiHMDS), Me₃SiCl (TMSCl), 89%; d) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ), 99%; e) Dess-Martin-Oxidation, 94%; f) Ph₃P=CHCH₃, 78%, *Z:E* = 5:1; g) NaOMe, 80%; h) LiHMDS, CeCl₃, 1-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-2-naphthaldehyd **9**, 47%; i) MnO₂, 76%; j) KF, [18]Krone-6, DMF, 80%; k) kat. HCl, AcOH, 98%; l) Diethylazodicarboxylat (DEAD), Ph₃P, 76%.

Eine asymmetrische Dihydroxylierung des *p*-Methoxybenzyl-ethers **6**, der aus einem kommerziell erhältlichen Alkohol mit AD-mix- β ^[8] erhalten wurde, lieferte das entsprechende Diol. Dieses wurde zum Alkohol **7** umgesetzt, der nach Umkristallisation eine Enantiomerenreinheit von 93% *ee* aufwies, wie ¹H-NMR-spektroskopisch anhand des α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenyllessigsäure(MPTA)-Esters bestimmt wurde. Die Oxidation von **7** und die anschließende Wittig-Olefinierung mit Ethylidientriphenylphosphoran lieferten das Alken (*Z:E* = 5:1),^[9] das zur Seitenkettenvorstufe **8** desilyliert wurde. Die Addition von **9** an lithiiertes **8** lieferte das entsprechende Kupplungsprodukt, das mit Mangandioxid zum Keton **10** oxidiert wurde. Der Pyranonring wurde durch Umsetzung von **10** mit KF und [18]Krone-6 in wasserfreiem DMF selektiv aufgebaut, wie bereits früher beschrieben,^[10] unter Bildung der tricyclischen Verbindung **11** in hoher Ausbeute.^[11] Die Hydrolyse des Acetals führte zum Diol **5**,