

Stereoselektive thermische Umwandlung von s-trans-Diallenen über s-cis-Diallene in Dimethylencyclobutene im kristallinen Zustand

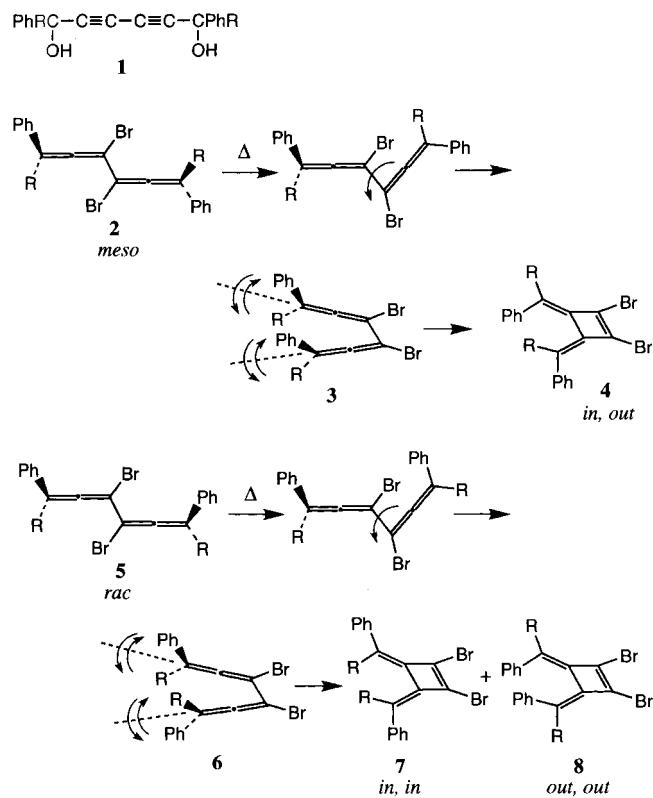
Fumio Toda,* Koichi Tanaka, Tomoyuki Tamashima und Masako Kato

Die thermische bimolekulare organische Reaktion von pulvelförmigen Substraten und Reagentien in der festen Phase ist wohlbekannt.^[1] Reversible Reaktionen wie thermochrome Umwandlungen und die thermische Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung des cyclischen Photodimers eines Styrylpypyriumderivats in sein Monomer^[2] sind ebenfalls bekannt. Hingegen gibt es keine Berichte über thermische irreversible unimolekulare Kristall-zu-Kristall-Reaktionen. Wir berichten hier über die thermische Kristall-zu-Kristall-Umwandlung der s-trans-1,1,6,6-Tetraaryl-3,4-dibrom-1,2,4,5-hexatetraene **2a**, **2b** und **5b** in die 3,4-Bis(diaryl methylen)-1,2-dibromcyclobutene **4a**, **4b** bzw. **7b** und **8b** über die s-cis-Diallene **3a**, **3b** bzw. **6b** (Schema 1). Diese thermischen

Umwandlungen bestehen jeweils aus zwei Kristall-zu-Kristall-Reaktionen: Zunächst lagert sich das s-trans-konfigurierte **2a** (bzw. **2b** oder **5b**) in das s-cis-Konformer **3a** (bzw. **3b** oder **6b**) um. In einem zweiten Schritt erfolgt die Cyclisierung von **3a** zu **4a**. Die Cyclisierung verläuft stereoselektiv: Aus **2b** erhält man in einer konrotatorischen [2+2]-Cyclisierung im Kristall **4b**, und aus **5b** entsprechend ein 1:1-Gemisch aus **7b** und **8b**. Überraschend ist, daß die thermische Umwandlung und die stereoselektive Cyclisierung trotz der erforderlichen Wanderung der sterisch anspruchsvollen Substituenten im Kristall so leicht möglich sind. Bislang war nur die Einkristall-zu-Einkristall-Photodimerisierung eines Styrylpypyrium-Derivats^[2] und von Zimtsäure^[3] bekannt.

Erhitzt man die farblosen Kristalle von s-trans-1,1,6,6-Tetraphenyl-3,4-dibromhexa-1,2,4,5-tetraen **2a** bei 150 °C, erhält man 3,4-Bis(diphenylmethylen)-1,2-dibromcyclobuten **4a** (Schmp. 199 °C) in quantitativer Ausbeute. **2a** wurde nach einer bekannten Methode^[4] aus 1,1,6,6-Tetraphenylhexa-2,4-diin-1,6-diol **1a** und wäßriger HBr-Lösung hergestellt. Eine DSC-Messung (DSC = differential scanning calorimetry) mit Kristallen von **2a** ergab einen Peak für eine exotherme Umwandlung bei 156 °C und einen für eine endotherme Umwandlung bei 198 °C. Die Cyclisierung zu **4a** findet bei etwa 156 °C statt. Die thermischen Cyclisierungen in Lösung von **2a** zu **4a**^[5] und von nicht- oder alkylsubstituierten Diallenen zu den entsprechenden Dimethylencyclobutenen^[6] wurden bereits beschrieben. Cyclisierungen von Diallenen im festen Zustand sind hingegen bislang nicht bekannt. Da während der Umwandlung von **2a** in **4a** keine flüssige Phase beobachtet wurde, handelt es sich bei der Reaktion im Kristall um eine echte Festkörperreaktion. Die s-trans-Konformation von **2a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Diese ist auch naheliegend, da selbst 1,2,4,5-Hexatetraen in der Gasphase^[7] und in Lösung^[8] in der s-trans-Form vorliegt. Damit eine Cyclisierung zu **4a** stattfinden kann, muß **2a** zunächst im Kristall zum s-cis-Isomer **3a** isomerisieren. Diese Konformationsänderung erfordert eine Rotation der sterisch anspruchsvollen 1,1-Diphenylalleneinheit im kristallinen Zustand um die Einfachbindung zwischen den beiden Allenegruppen (siehe Schema 1). Eine ähnliche Konformationsänderung eines s-trans-Diallenes zu einem s-cis-Diallen in Lösung, gefolgt von der Addition von SO₂ unter Bildung eines cyclischen Sulfons, wurde bereits diskutiert.^[9] Bei der thermischen Umwandlung des s-cis-Diallen **3a** in **4a** sollten sich auch die 1,1-Diphenylmethylengruppen bewegen. Dieses dynamische Verhalten von Molekülen im kristallinen Zustand ist sehr interessant. Um festzustellen, ob die Umlagerung vom s-trans- zum s-cis-Diallen und dessen Cyclisierung zu Dimethylencyclobutene stereoselektiv erfolgen, wurden die thermischen Reaktionen von meso- (**2b**) und von rac-s-trans-1,6-Diphenyl-1,6-di-p-tolyl-3,4-dibromhexa-1,2,4,5-tetraen **5b** untersucht.

Die Reaktion einer Mischung aus meso- und rac-1,6-Diphenyl-1,6-di(p-tolyl)hexa-2,4-diin-1,6-diol **1b** mit wäßriger HBr-Lösung lieferte ein Gemisch aus **2b** und **5b**. Die Verbindungen wurden durch Umkristallisieren getrennt, und man erhielt reines **2b** und **5b** jeweils als farblose Kristalle (siehe *Experimentelles*). Die Strukturen wurden röntgenstrukturanalytisch bestimmt (Abb. 1).^[10] Erhitzte man Kri-



Schema 1. Thermische Umwandlung von s-trans-Diallenen über s-cis-Diallene in Dimethylencyclobutene. **a:** R = Ph; **b:** R = p-MeC₆H₄.

[*] Prof. Dr. F. Toda, Dr. K. Tanaka, T. Tamashima

Department of Applied Chemistry
Faculty of Engineering, Ehime University
Matsuyama, Ehime 790 (Japan)
Fax: (+81) 899-927-9923
E-mail: toda@en3.ehime-u.ac.jp

Dr. M. Kato
Department of Chemistry
Faculty of Science, Nara Women's University
Kita Wuoya Higashi-machi, Nara 630 (Japan)

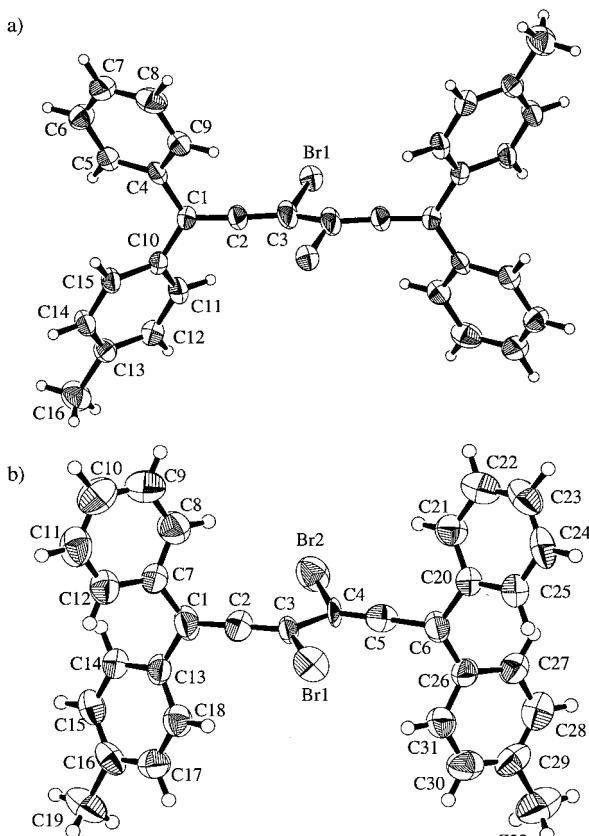


Abb. 1. Strukturen von **2b** (a) und **5b** (b) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: für **2b**: Br1-C3 2.16(2), C1-C2 1.30(1), C1-C4 1.49(1), C1-C10 1.47(1), C2-C3 1.28(1), C3-C3' 1.21(2); C2-C1-C4 119.9(8), C2-C1-C10 119.3(8), C4-C1-C10 120.8(7), C1-C2-C3 175(1), Br1-C3-C2 111(1), Br1-C3-C3' 98(1), C2-C3-C3' 149(2); für **5b**: Br1-C3 1.94(2), Br2-C4 1.87(2), C1-C2 1.33(5), C1-C7 1.48(1), C1-C13 1.49(1), C2-C3 1.26(6), C3-C4 1.51(3), C4-C5 1.19(4), C5-C6 1.42(4), C6-C20 1.506(9), C6-C26 1.465(9); C2-C1-C7 118(2), C2-C1-C13 120(2), C7-C1-C13 119.9(6), C1-C2-C3 172(3), Br1-C3-C2 115(2), Br1-C3-C4 113(1), C2-C3-C4 131(2), Br2-C4-C3 113(1), Br2-C4-C5 116(1), C3-C4-C5 130(2), C4-C5-C6 176(2), C5-C6-C20 117(1), C5-C6-C26 120(1), C20-C6-C26 120.2(6).

stalle von **2b** bei 135°C, erhält man das *in,out*-Isomer **4b** in quantitativer Ausbeute. **5b** setzte sich bei 145°C vollständig zu einem 1:1-Gemisch aus dem *in,in*-Isomer **7b** und dem *out,out*-Isomer 3,4-Bis(phenyl-*p*-tolylmethylen)-1,2-dibromocyclobuten **8b** um. Die Strukturen aller Produkte wurden durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt; Abbildung 2 zeigt repräsentativ die Struktur von **8b**.^[11] Auch aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen sich die Strukturen leicht ableiten: **4b** zeigt sowohl das Signal für eine abgeschirmte als auch das übliche für eine nichtabgeschirmte Methylgruppe bei $\delta = 2.07$ bzw. 2.39. Dagegen erhält man für **7b** nur ein Signal bei $\delta = 2.10$ und für **8b** nur eines bei $\delta = 2.39$.

Die thermische Reaktion von **2b** und **5b** in siedendem Xyloöl führte zu den gleichen Produkten. Der sterische Verlauf der Festkörperreaktion wurde in Schema 1 dargestellt. **2b** und **5b** lagern sich zunächst in **3b** bzw. **6b** um. Der dann folgende konrotatorische [2+2]-Ringschluß führt zu **4b** bzw. einem 1:1-Gemisch aus **7b** und **8b**. Aus mechanistischen Untersuchungen in Lösung und in der Gasphase weiß man, daß die thermische Umwandlung von Diallenen in Dimethylenecyclobutene ein konrotatorischer elektrocyclischer Prozeß ist.^[12]

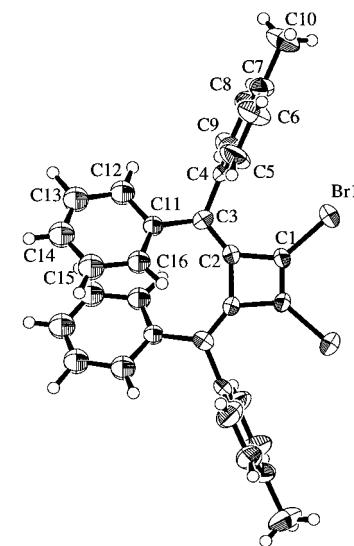


Abb. 2. Struktur von **8b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Br1-C1 1.858(8), C1-C1' 1.30(2), C2-C2' 1.52(2), C2-C3 1.32(1), C3-C4 1.50(1), C3-C11 1.58(2); Br1-C1-C1' 131.7(3), Br1-C1-C2 134.0(6), C1'-C1-C2 94.2(5), C1-C2-C2' 85.8(5), C1-C2-C3 132.7(8), C2'-C2-C3 141.5(6), C2-C3-C4 119.6(9), C2-C3-C11 120.1(10).

Um zu beweisen, daß die Reaktionen tatsächlich im Festkörper und nicht in der Schmelze ablaufen, wurden DSC-Messungen der thermischen Reaktion von **5b** im Kristall durchgeführt; außerdem wurden IR-Spektren aufgenommen, und die Reaktion wurde mikroskopisch verfolgt. Das DSC-Diagramm von **5b** zeigt einen Peak für eine exotherme Umwandlung bei etwa 150°C, der der Umlagerung von **5b** in **6b** und der anschließenden Cyclisierung zu einem Gemisch aus **7b** und **8b** zuzuordnen ist. Ferner ergab die Messung einen Peak für eine endotherme Umwandlung bei ca. 193°C, der dem Schmelzen der Produkte zugeordnet wurde (Abb. 3). Dies erscheint vernünftig, da die DSC-Messung einer 1:1-Mischung aus **7b** und **8b** einen Peak für

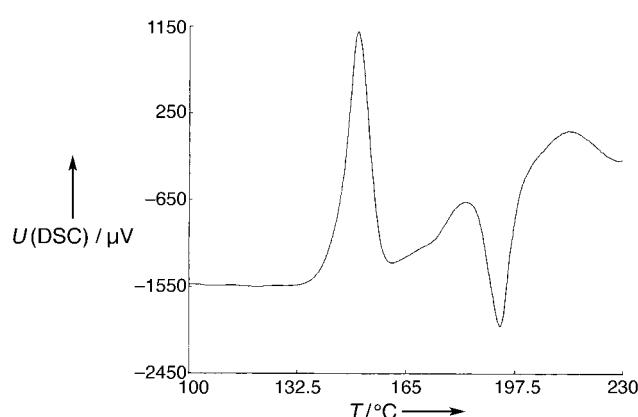


Abb. 3. DSC-Diagramm von **5b**.

eine endotherme Umwandlung bei 194°C ergab. Das DSC-Diagramm von **2b** zeigt einen Peak für eine exotherme Umwandlung bei etwa 178°C und einen für eine endotherme bei 216°C, der dem Schmelzpunkt von **4b** (Schmp. 214–215°C) entspricht. Von einem Einkristall von **5b** wurde über

50 min jede Minute ein IR-Spektrum bei 125 °C aufgenommen. Das Signal bei $\tilde{\nu} = 1927 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$) nahm kontinuierlich ab und verschwand schließlich ganz (Abb. 4).

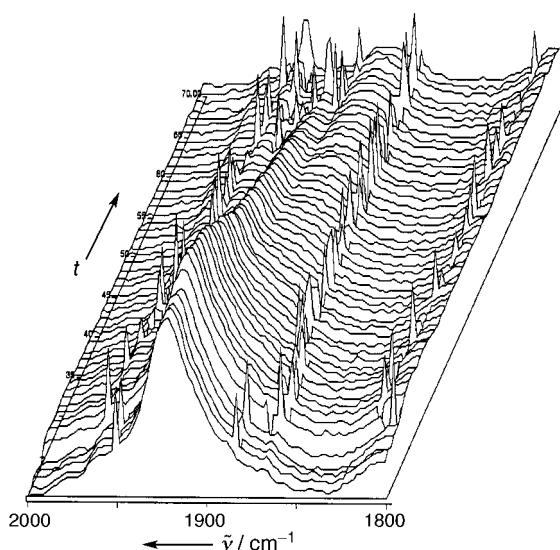


Abb. 4. IR-Spektroskopische Verfolgung der thermischen Umwandlung von **5b** im kristallinen Zustand bei 125 °C. Über 50 min wurde in Abständen von 1 min jeweils ein Spektrum aufgenommen.

Erhitzte man **5b** im kristallinen Zustand 80 min auf einer 135 °C heißen Platte, so wandelte es sich vollständig und ohne zu schmelzen in **7b** und **8b** um. Diese Kristall-zu-Kristall-Umwandlung wurde mikroskopisch verfolgt (Abb. 5), wobei keine flüssige Phase beobachtet werden konnte. Das Produkt lag allerdings nicht mehr als Einkristall vor. Diese Befunde stützen eindeutig die These, daß die Umwandlung von *s-trans*-Diallenen in Dimethylencyclobutene über *s-cis*-Diallene tatsächlich im kristallinen und nicht im geschmolzenen Zustand

abläuft. Sie beweisen auch, daß die Bewegung der sterisch anspruchsvollen 1,1-Diaryllallengruppe bei der Umlagerung des *s-trans*-Diallens in das *s-cis*-Isomer und die der 1,1-Diarylmethylenheit während der Cyclisierung des *s-cis*-Diallens zu Dimethylencyclobuten im Kristall tatsächlich stattfinden.

Experimentelles

2b und **5b**: Zu einer Lösung von **1b** (10 g) in AcOH (200 mL), gab man bei Raumtemperatur wäßrige HBr-Lösung. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach Suspension der getrockneten Kristalle in Diethylether und anschließender Filtration erhielt man unlösliches **2b** und eine Lösung von **5b** in Diethylether. Die Umkristallisation von **2b** und **5b** aus AcOEt ergab reines **2b** als farblose Nadeln (4 g, Ausbeute 30%) und **5b** als farblose Prismen (4 g, Ausbeute 30%). **2b**: IR: $\tilde{\nu} = 1929 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.40$ (s, 6H, Me), 7.20–7.48 (m, 18H, Ar); C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_2$: C 67.63, H 4.26; gef. C 67.84, H 4.13. **5b**: IR: $\tilde{\nu} = 1927 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.40$ (s, 6H, Me), 7.20–7.48 (m, 18H, Ar); C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_2$: C 67.63, H 4.26; gef. C 67.70, H 7.24.

4b: 1.5-stündiges Erhitzen von kristallinem **2b** (0.2 g) auf 135 °C lieferte **4b** (0.2 g, Ausbeute 100%). Durch Umkristallisation aus AcOEt erhielt man farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 214–215 °C. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.07$ (s, 3H, Me), 2.39 (s, 3H, Me), 6.45–6.85 (m, 9H, Ar), 7.13–7.35 (m, 9H, Ar); C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Br}_2$: C 67.63, H 4.26; gef. C 67.89, H 4.13.

7b und **8b**: 1.5-stündiges Erhitzen von kristallinem **5b** (0.4 g) auf 125 °C lieferte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine 1:1-Mischung aus **7b** und **8b** (0.4 g, Ausbeute 100%). Fraktionierende Umkristallisation der Mischung ergab reines **7b** als farblose Nadeln (Schmp. 180–183 °C) und reines **8b** als farblose Nadeln (Schmp. 215–218 °C). **7b**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.10$ (s, 6H, Me), 6.48–6.52 (d, 4H, Ar), 6.70–6.74 (d, 4H, Ar), 7.23–7.26 (m, 10H, Ar); C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Br}_2$: C 67.63, H 4.26; gef. C 67.46, H 3.97. **8b**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.39$ (s, 6H, Me), 6.66–6.87 (m, 10H, Ar), 7.10–7.25 (m, 8H, Ar); C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Br}_2$: C 67.63, H 4.26; gef. C 67.66, H 4.13.

Eingegangen am 20. April,
veränderte Fassung am 16. Juni 1998 [Z11756]

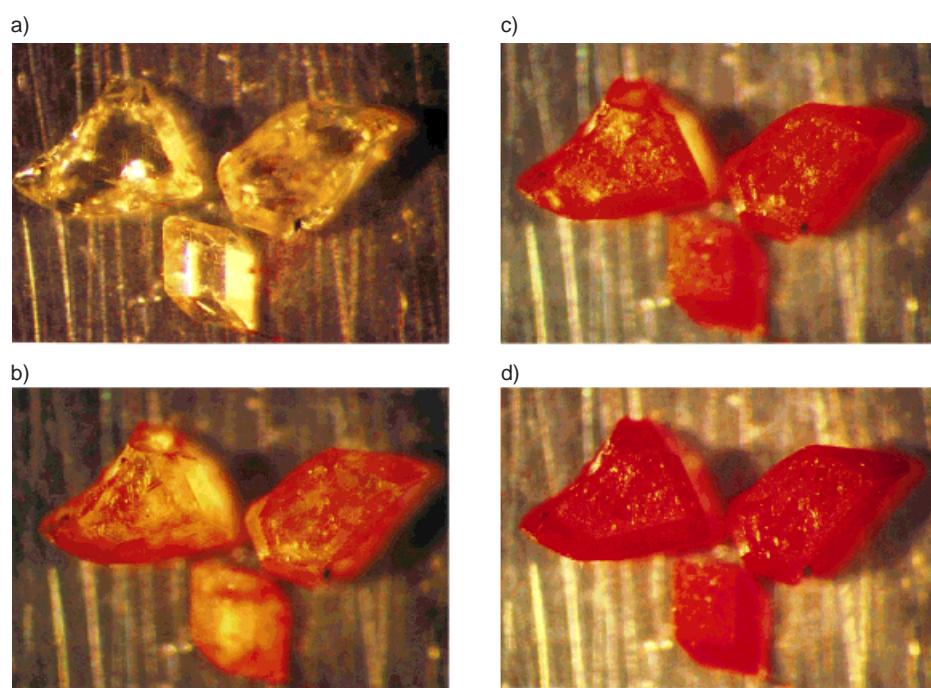


Abb. 5. Mikroskopische Beobachtung der thermischen Reaktion von kristallinem **5b** zu einer 1:1-Mischung aus kristallinem **7b** und **8b**. Die Bilder zeigen Kristalle vor dem Erhitzen (a) sowie nach 15 (b), 40 (c) und 80 min bei 135 °C (d).

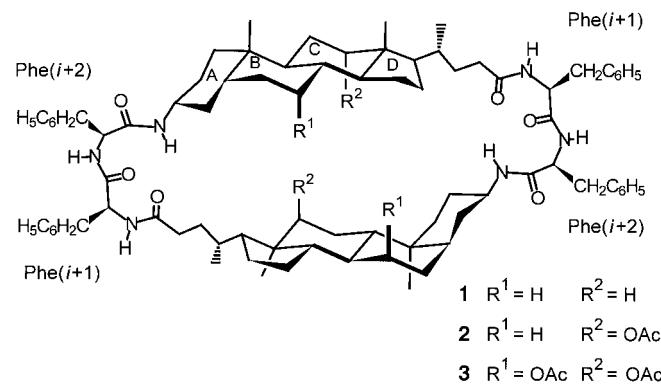
Stichwörter: Allene · Cyclobutene · Elektrocyclische Reaktionen · Festkörperchemie

- [1] F. Toda, *Synlett* **1993**, 303; F. Toda, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 480.
- [2] V. Enkelmann, G. Wegner, K. B. Wagener, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1678; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1653.
- [3] V. Enkelmann, G. Wegner, K. Novak, K. B. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10390.
- [4] M. Higashi, F. Toda, K. Akagi, *Chem. Ind.* **1969**, 491.
- [5] F. Toda, H. Ishihara, K. Akagi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2531; F. Toda, K. Kumada, N. Ishiguro, K. Akagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 3535.
- [6] H. Hopf, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 732; H. Hopf, F. Lenich, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3461; L. Skattebol, S. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 732; W. D. Huntsman, H. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3308; W. D. Huntsman, H. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 342; B. A. Coller, M. L. Heffernan, A. J. Jones, *Aust. J. Chem.* **1968**, 21, 1807.
- [7] M. Traetteberg, G. Paulen, H. Hopf, *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 2227.
- [8] B. Pedersen, J. Schaug, H. Hopf, *Acta Chem. Scand.* **1974**, A28, 864.
- [9] G. Schoen, H. Hopf, *Liebig Ann. Chem.* **1981**, 165.
- [10] a) Kristallstrukturanalyse von **2b**: $C_{32}H_{24}Br_2$, $M_r = 568.35$, triklin, Raumgruppe $P1$ (Nr. 2), $a = 8.547(3)$, $b = 13.633(5)$, $c = 6.049(2)$ Å, $\alpha = 102.34(3)$, $\beta = 104.80(3)$, $\gamma = 96.10(3)$ °, $V = 656.0(5)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{ber} = 1.439$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.50 \times 0.10 \times 0.02$ mm³, $\mu = 31.16$ cm⁻¹, Mo_{Kα}-Strahlung, $T = 293$ K, $R = 0.050$, $wR = 0.065$, $S = 1.43$, 154 Parameter, 1174 unabhängige Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), $\Delta\rho_{max} = 0.68$ e Å⁻³. – Kristallstrukturanalyse von **5b**: $C_{32}H_{24}Br_2$, $M_r = 568.35$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 10.979(6)$, $b = 14.897(5)$, $c = 16.606(4)$ Å, $\beta = 101.28(3)$ °, $V = 2663(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{ber} = 1.417$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.36 \times 0.32 \times 0.18$ mm³, $\mu = 30.70$ cm⁻¹, Mo_{Kα}-Strahlung, $T = 293$ K, $R = 0.048$, $wR = 0.062$, $S = 1.45$, 307 Parameter, 2158 unabhängige Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), $\Delta\rho_{max} = 0.58$ e Å⁻³. – Die Daten für **2b** und **5b** wurden mit einem Rigaku-AFC-7R-Diffraktometer mit monochromatisierter (Graphitmonochromator) Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, $2\theta_{max} = 55$ °) erhalten. Strukturlösung von **2b** und **5b** mit Direkten Methoden bzw. der Patterson-Schweratommethode, Verfeinerung mit Fourier-Techniken. Die Dialleneinheit von **5b** ist fehlgeordnet. Alle Rechnungen wurden mit dem Kristallographie-Softwarepaket von teXsan, Molecular Structure Corporation, durchgeführt. b) Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101408“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Kristallstrukturanalyse von **8b**: $C_{32}H_{24}Br_2$, $M_r = 568.35$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 6.641(7)$, $b = 28.502(4)$, $c = 13.773(5)$ Å, $\beta = 96.66(5)$ °, $V = 2589(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{ber} = 1.458$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.34 \times 0.06 \times 0.04$ mm³, $\mu(\text{Mo}_K\alpha) = 31.58$ cm⁻¹, $T = 295$ K, $R = 0.057$, $wR = 0.075$, $S = 1.67$, 145 Parameter, 969 unabhängige Reflexe ($I > 3\sigma(I)$), $\Delta\rho_{max} = 0.68$ e Å⁻³. Sammlung und Analyse der Daten wurde analog zu **5b** durchgeführt. Die Verfeinerung der Phenylgruppen erfolgte mit zwei fehlgeordneten Positionen.^[10b]
- [12] K. Kleveland, L. Skattebol, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 433; D. J. Pasto, S. H. Yang, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3544; D. J. Pasto, W. Kong, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4028.

Kristallstruktur eines Steroid-Peptid-Makrocycles – intramolekulare Anziehung zwischen Steroiden sowie peptidische $\beta(I)$ -Schleifen**

Dieter Albert, Martin Feigel,* Jordi Benet-Buchholz und Roland Boese

Die konkave Oberfläche der Gallensäuren bietet sich an, um durch schwache Wechselwirkungen molekulare Gäste zu binden. So haben Davis, Bonar-Law und Mitarbeiter aus Cholsäurederivaten und Arenen Cholaphane hergestellt, die Kohlenhydrate und Anionen komplexieren können.^[1] Andere Arbeitsgruppen nutzen die einheitlich auf der α -Seite des Sterangerüstes angeordneten Hydroxygruppen der Cholsäure, um kovalent angeknüpfte Verbindungen wie Peptide, Kohlenhydrate oder polycyclische Arene zu positionieren.^[2] Unsere Arbeiten zielen darauf ab, die konkavе Oberfläche von Cholsäuren mit der Flexibilität von Aminosäuren zu kombinieren, um so Wirtverbindungen mit steuerbaren Eigenschaften herzustellen.^[3, 4] Dabei haben wir durch Analyse der NMR-Spektren der Verbindungen **1–3** festgestellt,



dass die Besetzung der Cholsäureoberflächen durch Acetoxygruppen die Geometrie der Peptidteile beeinflusst.^[4] Hier wird nun erstmals die Festkörperstruktur eines derartigen Makrocycles (**1**) aus einem Steroid (Lithocholsäure) und einem Peptid (Phe-Phe) vorgestellt. Diese Struktur demonstriert eindeutig, dass sich die beiden Steroidoberflächen im Makrocyclus optimal annähern, wenn zwei $\beta(I)$ -Schleifen in den Peptidteilen gebildet werden.

Die Verbindung **1** wurde ausgehend von 3-Aminolithocholsäuremethylester über den Pentafluorphenylester von Bis(phenylalaninyl)-3-amidolithocholsäure durch Cyclodime-

[*] Prof. Dr. M. Feigel, Dr. D. Albert
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum
Fax: (+49) 234-709-4497
E-mail: feigel@indi.f.orch.ruhr-uni-bochum.de

Dipl.-Chem. J. Benet-Buchholz, Prof. Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 3–5, D-45117 Essen
Fax: (+49) 201-183-2535
E-mail: boese@structchem.uni-essen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
D.A. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.