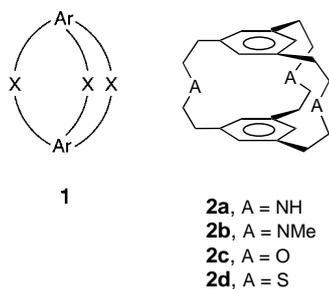


## S-Cylindrophane: von pinzettenähnlich strukturierten Metallkomplexen zu Sandwichkomplexen\*\*

Mark Mascal,\* Jean-Luc Kerdelhué,  
Alexander J. Blake und Paul A. Cooke

Schon seit Jahren werden große Anstrengungen unternommen, von Cyclophanen abgeleitete Makrobicyclen **1** zu entwickeln, in deren Hohlräumen Metallionen komplexiert werden können.<sup>[1]</sup> Ist die Metall-Aren-Bindung relativ stabil, wie z. B. bei den Ferrocenophanen, kann der Käfig einfach um das Metallatom konstruiert werden. Liegen aber, wie bei den entsprechenden Benzolderivaten, schwächere Metall-Aren-Wechselwirkungen vor, muß das Rezeptormolekül zuerst vollständig aufgebaut und das Metallatom anschließend eingelagert werden. Obwohl der Plan, ein Metallatom in einem zwischen zwei Areneinheiten konstruierten Käfig unter Einbeziehung der  $\pi$ -Systeme zu komplexieren, recht einfach klingt, sind bei der Realisierung die Konformationen der die Areneinheiten verbrückenden Ketten besonders zu berücksichtigen.<sup>[2]</sup> Enthalten die Brücken Heteroatome zur Koordination des Gastes, kommt das *sym*-[5.5.5]-System **2** als erste Cyclophan-Wirtverbindung in Betracht, da in Systemen mit einer geringeren Zahl an Brückenatomen als fünf keine geeignete Konformation existiert, die eine gleichzeitige Komplexierung des Metallions durch die Areneinheiten und die Brücken-Heteroatome zuläßt.<sup>[3]</sup> Das [6.6.6]-Homologe ist für die Komplexierung unattraktiv, weil Cyclophane mit geradzahigen Brücken konformativ labil sind,<sup>[4]</sup> und im [7.7.7]-Homologen sind die aromatischen Ringe zu weit vom Mittelpunkt des Hohlräume entfernt, daß signifikante Wechselwirkungen mit einem Zentralatom eintreten könnten. In [*n.n.n*]-Systemen mit einem ungeraden Wert für *n* ist zudem Bedingung, daß die koordinierenden Brückenatome ungeradzahige Positionen einnehmen (mit Ausnahme der 1- oder *n*-Position), die zum Hohlräummittelpunkt weisen, während dagegen diejenigen in den geradzahigen Positionen in verschiedene Richtungen weisen können.

Aufgrund dieser Überlegungen synthetisierten wir kürzlich die Aza- und Oxacyclophane **2a–c**.<sup>[5,6]</sup> Die oben diskutierten



Vorhersagen über die Konformation der Cyclophane konnten durch Kristallstrukturanalysen, die die zylinderförmige Struktur dieser Moleküle zeigten, erhärtet werden. Diese „Cylindrophane“ fungieren als „Pinzetten“ für Metallionen: Kup-

fer(II)- und Silber(II)-Ionen werden durch sie wie in Abbildung 1 a dargestellt zwischen den aromatischen Ringen eingeklemmt. Wegen des zu großen Abstands der Heteroatome zum Mittelpunkt der durch diese Atome gebildeten Dreiecksfläche ( $\geq 2.5$  Å) war ein Einschluß der Metallionen in den

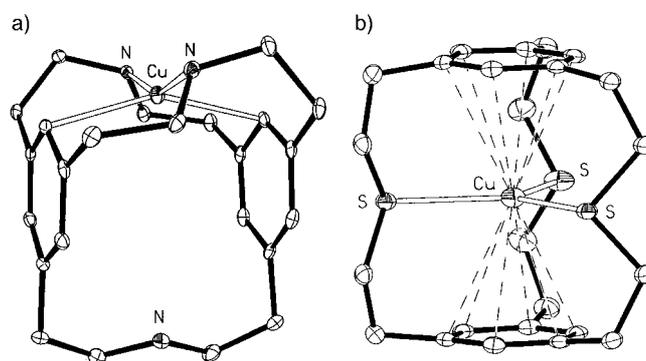
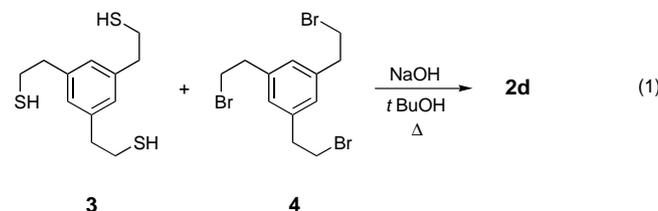


Abbildung 1. Strukturen der Komplexkationen von [Cu(**2a**)]BF<sub>4</sub> (a) und von [Cu(**2d**)]BF<sub>4</sub> · 0.5 CH<sub>3</sub>OH (b) im Kristall.

Hohlraum nicht möglich. Wir beschreiben hier den Makrobicyclus **2d**, einen  $\pi/n$ -Donorwirt, der die Gäste Cu<sup>I</sup> und Ag<sup>I</sup> in seinem Hohlraum durch die drei S-Atome in einem trigonal-planaren Ligandenfeld im Innern des Receptors sandwichartig zwischen den beiden Areneinheiten komplexiert.

Die Synthese von **2d** verlief einfacher als die von **2a–c**, wo der Käfig durch [2+2+2]-Cyclotrimerisation aufgebaut wurde. Ein Hexaoxo-Analogon von **2d** ist bereits aus 1,3,5-Tris(bromacetyl)benzol durch Umsetzung mit Natriumsulfid in 0.2% Ausbeute hergestellt worden.<sup>[7]</sup> Eine modifizierte Synthesemethode, ausgehend vom Trithiol **3**<sup>[8]</sup> und vom Tribromid **4**,<sup>[9]</sup> lieferte das gewünschte **2d** in 66% Ausbeute [Gl. (1)].



Die stabilen 1:1-Komplexe [Ag(**2d**)]BF<sub>4</sub> und [Cu(**2d**)]BF<sub>4</sub> konnten einfach aus einer Lösung von **2d** und AgBF<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeCN (3/1) erhalten werden. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) der Komplexe waren die SCH<sub>2</sub>-Signale gegenüber denen des freien Liganden verschoben ( $\Delta\delta = +0.6–0.7$ ), was auf eine deutliche Wechselwirkung zwischen den Metallionen und **2d** hinwies. Aber besonders interessant war die ausgeprägte Tieffeldverschiebung der Arenprotonensignale ( $\Delta\delta = 0.20$  in [Ag(**2d**)]BF<sub>4</sub>, 0.12 in [Cu(**2d**)]BF<sub>4</sub>), die der beobachteten Entschirmung des Arenprotons im Bis( $\eta^1$ )-Komplex [Ag(**2a**)]OTf ( $\Delta\delta = 0.13$  gegenüber **2a**; Tf = F<sub>3</sub>CSO<sub>2</sub>) ähnelt.<sup>[6]</sup>

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von [Cu(**2d**)]BF<sub>4</sub> konnten aus einer Lösung des Komplexes in Dichlormethan durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels erhalten werden.<sup>[10a]</sup> Gegenüber der dynamischen,

[\*] Dr. M. Mascal, Dr. J.-L. Kerdelhué, Dr. A. J. Blake, Dr. P. A. Cooke  
Department of Chemistry  
University of Nottingham  
Nottingham NG7 2RD (Großbritannien)  
Fax: (+44) 115-9513564  
E-mail: mark.mascal@nottingham.ac.uk

[\*\*] Dem Chemical Database Service des EPSRC in Daresbury danken wir für die Unterstützung und Dr. Richard Wheatley für hilfreiche Diskussionen.

peripheren Bindung des Zentralatoms im Komplex mit **2a** ist das Kupferion in  $[\text{Cu}(\mathbf{2d})]\text{BF}_4$  im Zentrum des Hohlraums lokalisiert (Abbildung 1b). Die S-Cu-Abstände betragen 2.370(2), 2.380(3) und 2.412(3) Å, die S-Cu-S-Winkel 119.00(9), 119.91(9) und 121.08(9)°. Eine Spiegelebene verläuft durch die drei Schwefel- und das Metallatom. Der Abstand zwischen dem Kupferion und den Zentren der beiden Benzolringe beträgt jeweils 2.97 Å mit einem Mittelpunkt(Ar)-Cu-Mittelpunkt(Ar)-Winkel von 178.4°.<sup>[11]</sup>

Kristalle von  $[\text{Ag}(\mathbf{2d})]\text{BF}_4$  wurden durch langsame Diffusion von Methanol in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril erhalten.  $[\text{Ag}(\mathbf{2d})]\text{BF}_4$  weist im Kristall die gleiche Struktur wie  $[\text{Cu}(\mathbf{2d})]\text{BF}_4$  auf.<sup>[10b]</sup> Die entsprechenden Abstände und Winkel sind: S-Ag 2.577(2), 2.578(2) und 2.631(2) Å; S-Ag-S 117.72(5), 119.98(6) und 122.31(5)°; Ag-Mittelpunkt(Ar) 2.92 Å; Mittelpunkt(Ar)-Ag-Mittelpunkt(Ar) 177.5°.<sup>[12]</sup>

Die NMR-Daten zeigen, daß die Areneinheiten in  $[\text{M}(\mathbf{2d})]^+$  (M=Cu, Ag) nicht nur die apicalen Positionen blockieren, sondern auch das Metallatom koordinieren. Eine statistische Studie der  $\eta^6$ -Bindung im Festkörper anhand von Daten der Cambridge-Strukturdatenbank<sup>[13, 14]</sup> gibt wertvolle Hinweise auf diese Art der Komplexierung. 2523 Beispiele konnten ermittelt werden, bei denen sich das Metallatom innerhalb eines Zylinders befindet, der einen Durchmesser von 1 Å und ausgehend vom Zentrum irgendeines Benzolrings eine Höhe von 5 Å hat.<sup>[15]</sup> Die gefundenen Mittelpunkt(Ar)-Metall-Abstände sind als Säulendiagramm in Abbildung 2 wiedergegeben. Der graphische Verlauf ist eindeutig bimodal mit einem Maximum bei ungefähr 1.75 Å, das den klassischen  $\eta^6$ -Arenkomplexen der zentralen Übergangsmetalle entspricht. Ein auffällig diskontinuierlicher Kurvenverlauf geht einem zweiten Maximum bei ungefähr 3.1 Å voraus. Dadurch ist ein sicherer, statistisch belegbarer Nach-

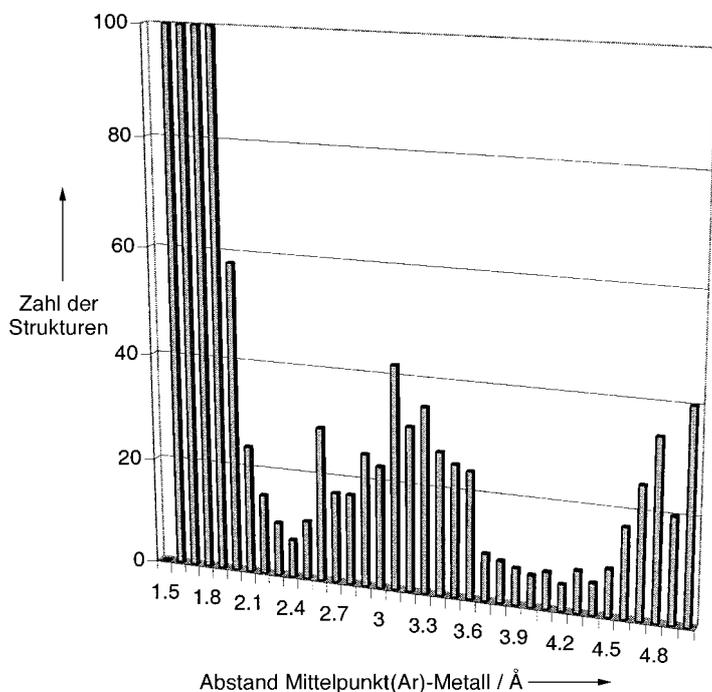


Abbildung 2. Säulendiagramm der Metall-Mittelpunkt(Ar)-Abstände. Die Säulen zwischen 1.4 und 1.9 Å (insgesamt 1832 Beispiele) ragen aus dem Diagramm heraus.

weis geliefert, daß auch bei diesen längeren Abständen echte, wenn auch schwache Wechselwirkungen vorliegen. Bei näherer Prüfung der Beispiele in diesem Bereich konnten vier  $\text{Ag}^I$ -Komplexe mit  $\eta^6$ -Bindung (Mittelpunkt(Ar)-Metall-Abstand 2.89–3.37 Å),<sup>[16]</sup> aber kein  $\text{Cu}^I$ -Komplex gefunden werden. Weiterhin erhielten wir neben mehreren, von Schmidbauer beschriebenen  $\text{Ga}^I$ - und  $\text{Tl}^I$ -Aren-Komplexen<sup>[17]</sup> acht Sandwichkomplexe,<sup>[18]</sup> von denen z. B.  $[\text{Cs}(p\text{-xylo})_2]^+$  einen Mittelpunkt(Ar)-Metall-Abstand von 3.4 Å aufweist.<sup>[19]</sup> Der Aufwärtstrend im folgenden Bereich des Histogramms bis 5 Å ist nicht auf unmittelbare Aren-Metall-Wechselwirkungen, sondern auf die starren Beziehungen zwischen Areneinheiten und Metallen in den in der Datenbank dominierenden [2.2]Paracyclophan-Komplexen mit  $\eta^6$ -gebundenem Metall und  $\mu$ -verbrückten Bis( $\eta^6$ -aren)metallkomplexen zurückzuführen.

Eine trigonal-planare Koordination von  $\text{Ag}^I$  und  $\text{Cu}^I$  ist ungewöhnlich,<sup>[20]</sup> die Bis( $\eta^6$ )-Komplexierung dieser Metalle sogar beispiellos.<sup>[21]</sup> Die hier beschriebenen Wirt-Gast-Komplexe mit dem Thiacyclindrophan **2d**, das einen für eine langreichweitige Metall-Aren-Bindung nahezu idealen Ar-Ar-Abstand aufweist, sind die ersten  $\text{Ag}^I$ - und  $\text{Cu}^I$ -Sandwichkomplexe. Zudem werden in der  $\text{Cu}^I$ -Verbindung zum ersten Mal  $\text{Cu}^I$ -Mittelpunkt(Ar)-Wechselwirkungen kristallographisch charakterisiert. Zur Zeit untersuchen wir die Wechselwirkungen von **2d** mit anderen Metallen und welche Effekte bei  $[\text{M}(\mathbf{2d})]^+$  nach der Aufnahme eines Elektrons, das sich als delokalisiertes Elektron zwischen den aromatischen Ringen und dem Zentralatom aufhalten sollte, auftreten.

### Experimentelles

**2d**: Eine Lösung von **3**<sup>[8]</sup> (0.463 g, 1.79 mmol) und NaOH (0.22 g, 5.5 mmol) in Ethanol (40 mL) und eine Lösung von **4**<sup>[9]</sup> (0.715 g, 1.79 mmol) in Toluol (40 mL) wurden unter Stickstoff und Rühren gleichzeitig in 12 h zu unter Rückfluß erhitztem *tert*-Butylalkohol (200 mL) gegeben. Die Mischung wurde weitere 15 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend filtriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand chromatographisch gereinigt (Ethylacetat/Hexan, 1/9). **2d** (0.493 g, 66%) wurde als weißer Feststoff erhalten: Schmp. 184–186 °C; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.52$  (t,  $J = 6.8$  Hz, 12H), 2.72 (t,  $J = 6.8$  Hz, 12H), 6.73 (s, 6H); <sup>13</sup>C-NMR (67.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 35.6, 36.0, 126.9, 140.8$ ; MS (FAB):  $m/z$ : 415  $[\text{M}^+ + \text{H}]$ ; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{S}_3$ : C 69.51, H 7.29; gef.: C 69.38, H 7.35.

Eingegangen am 17. Dezember 1998 [Z12796]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1968–1971

**Stichwörter:** Cyclophane • Koordinationschemie • Makrocyclische Liganden • Sandwichkomplexe

- [1] Der Ausdruck „Makrobicyclus“ wird hier in Analogie zu den makrobicyclischen Cryptanden, deren Areneinheiten als Brückenköpfe gesehen werden, gebraucht und nicht als formale Beschreibung des Ringsystems.
- [2] Ein ausführlicher Artikel über die Konformation großer Ringe: J. Dale, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 1070–1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 1000–1021.
- [3] Metalle, die mit Benzolringen eine starke  $\eta^6$ -Bindung eingehen, könnten natürlich eingelagert werden, ohne daß ein Cryptat entstehen müßte. Bisher ist kein *sym*-[*n.n.n*]Cyclophan zu diesem Zweck verwendet worden, obwohl die Möglichkeiten dieser Einschlußreak-

- tion mit den bekannten Bis( $\eta^6$ -[3.3]paracyclophan)chromkomplexen aufgezeigt wurde: R. Benn, N. E. Blank, M. W. Haenel, J. Klein, A. R. Koray, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 45–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 44–45. Silber( $\eta^6$ ), das eine hohe Affinität gegenüber  $\pi$ -Systemen hat, bildet auch einen stabilen Komplex mit dem Kohlenwasserstoff „Deltaphan“  $[(\eta^1)_5\text{-Silber-1,2,4,5-[2.2.2.2.2]cyclophan}]$ : H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979–1985.
- [4] Die analogen  $[n.n]$ Paracyclophane und  $\text{sym-[}n.n.n\text{]Cyclophane}$  ( $n =$  ungerade) nehmen hingegen stabile Konformationen mit ausgeprägten Energieminima ein, wobei die Benzolringe parallel ausgerichtet sind: Lit. [2]; M. Mascal, J.-L. Kerdelhué, A. S. Batsanov, M. J. Begley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 1141–1151.
- [5] M. Mascal, J. Hansen, A. J. Blake, W.-S. Li, *Chem. Commun.* **1998**, 355–356
- [6] J. Hansen, A. J. Blake, W.-S. Li, M. Mascal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 3371–3376.
- [7] R. G. Lichtenhalter, F. Vogtle, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1319–1327.
- [8] A. Ricci, R. Danieli, S. Rossini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 1691–1693.
- [9] W. P. Cochrane, P. L. Paulson, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 630–632.
- [10] a) Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Cu}(\mathbf{2d})\text{BF}_4 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}]$ :  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{CuS}_3^+\text{BF}_4^- \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $M_r = 581.03$ , farblose rechteckige Tafeln, Kristallabmessungen  $0.60 \times 0.54 \times 0.13$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $a = 8.391(4)$ ,  $b = 17.971(7)$ ,  $c = 16.329(8)$  Å,  $\beta = 97.09(3)^\circ$ ,  $V = 2443(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.579$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.196$  mm<sup>-1</sup>. Stoe-Stadi-4-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 150(2)$  K,  $\omega/\theta$ -Scans. Von 3890 gemessenen Reflexen ( $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ) waren 3322 unabhängig ( $R = 0.060$ ), 2641 mit  $F \geq 4\sigma(F)$ ; alle 3322 wurden in den Berechnungen beibehalten. Korrektur der Kristallzersetzung (10.8%); numerische Absorptionskorrekturen ( $T_{\text{min}} = 0.529$ ,  $T_{\text{max}} = 0.860$ ) während der Datenverarbeitung. Strukturlösung mit Direkten Methoden<sup>[22]</sup> und Differenz-Fourier-Synthesen. Eines der unabhängigen Halb-Kationen zeigte eine Störung im Bereich des Kupferatoms und des unmittelbar benachbarten Ligandengerüsts, dessen Aufbau drei alternative Metallpositionen zugrunde lagen. Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren<sup>[23]</sup> gegen  $F^2$ . Die Wasserstoffatome (ohne die des Lösungsmittels) wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert ( $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{äq}}(\text{C})$ ).  $R_1 = 0.0576$  ( $F \geq 4\sigma(F)$ ),  $wR_2 = 0.154$  (alle Daten),  $S(F^2) = 1.17$  für 341 verfeinerte Parameter. Die abschließende  $\Delta F$ -Synthese zeigte keine Auffälligkeiten oberhalb  $1.35$  e Å<sup>-3</sup>.<sup>[10c]</sup> b) Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Ag}(\mathbf{2d})\text{BF}_4 \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{AgS}_3^+\text{BF}_4^-]$ ,  $M_r = 609.34$ , farblose Stäbchen, Kristallabmessungen  $0.51 \times 0.16 \times 0.09$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $a = 8.440(2)$ ,  $b = 17.966(4)$ ,  $c = 16.247(4)$  Å,  $\beta = 96.06(3)^\circ$ ,  $V = 2449.8(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.652$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.121$  mm<sup>-1</sup>. Meßbedingungen wie bei  $[\text{Cu}(\mathbf{2d})\text{BF}_4]$ . 6933 gemessene Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ), davon 4448 unabhängig ( $R = 0.064$ ), 3655 beobachtet mit  $F \geq 4\sigma(F)$ ; alle 4448 wurden in den Berechnungen beibehalten. Korrektur der Kristallzersetzung (7.2%); numerische Absorptionskorrekturen ( $T_{\text{min}} = 0.821$ ,  $T_{\text{max}} = 0.898$ ) während der Datenverarbeitung. Strukturlösung mit Schweratommethoden<sup>[22]</sup> und Differenz-Fourier-Synthesen. Verfeinerung wie bei  $[\text{Cu}(\mathbf{2d})\text{BF}_4]$ .  $R_1 = 0.0416$  ( $F \geq 4\sigma(F)$ ),  $wR_2 = 0.100$  (alle Daten),  $S(F^2) = 1.06$  für 310 verfeinerte Parameter. Die abschließende  $\Delta F$ -Synthese zeigte keine Auffälligkeiten oberhalb  $1.47$  e Å<sup>-3</sup>.<sup>[10c]</sup> c) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-111910 ( $[\text{Cu}(\mathbf{2d})\text{BF}_4]$ ) und -111911 ( $[\text{Ag}(\mathbf{2d})\text{BF}_4]$ ) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Die Daten beziehen sich auf das geordnete Halb-Molekül in der asymmetrischen Einheit.
- [12] Die Daten beziehen sich auf eines von zwei sehr ähnlichen Halb-Molekülen in der asymmetrischen Einheit.
- [13] Cambridge Structural Database, Version 5.16 (190307 Strukturen, Ausgabe: Oktober 1998): F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Automat. News* **1993**, *8*, 31–37.
- [14] The United Kingdom Chemical Database Service: D. A. Fletcher, R. F. McMeeking, D. Parkin, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 746–749.
- [15] Die Abfrage wurde erstellt, indem drei Punkte an einem aromatischen Ring festgelegt wurden:  $x$ , ein C-Atom des Rings,  $o$ , der Mittelpunkt des Rings, und  $y$ , der Mittelpunkt einer der zu  $xo$  parallelen C-C-Bindungen. Ein Metallatom am Punkt  $m$  hatte die  $x,y$ -Koordinaten  $x_m = om \cos(x\hat{om})$  und  $y_m = om \cos(y\hat{om})$ . Der Zylinder-radius  $r$  wurde durch die Beziehung  $x_m^2 + y_m^2 \leq r^2$  definiert, und die Zylinderhöhe von 5 Å wurde durch  $om$  begrenzt.
- [16] CSD-Referenzcodes: DOCPAM, TEXZUR, YUHDEK, ZODZAT.
- [17] H. Schmidbauer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893–904.
- [18] In allen Fällen sind die Benzolringe unabhängig voneinander mit dem Metallatom verbunden. CSD-Referenzcodes: BEDBER, DEKMAH, FICXEU, HALVEV, JIVTEN, JIVTIR, SEJKAT, SIRROA.
- [19] J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. A. Weeks, *J. Inclusion Phenom.* **1985**, *3*, 113–123.
- [20] Insgesamt enthalten 9141 Kristallstrukturen der Cambridge-Strukturdatenbank Cu und 1605 Ag. In 104 (1.1%) bzw. 32 (2.0%) dieser Verbindungen ist das Metallatom trigonal-planar koordiniert (dreibindig mit Bindungswinkeln zwischen  $115^\circ$  und  $125^\circ$ ). Es ist nicht möglich, im QUEST-3D-Programm der CSD Oxidationsstufen zu unterscheiden. Deshalb beziehen sich die genannten Zahlen für Cu auf Cu<sup>I</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Verbindungen.
- [21] Zwei Verbindungen wurden gefunden, bei denen ein Kronether über den einzig vorhandenen Benzolring Tl<sup>I</sup> (Metall-Mittelpunkt-(Ar)-Abstand 2.96 Å) und Ag<sup>I</sup> (Metall-Mittelpunkt-(Ar)-Abstand 2.89 Å) koordiniert: F. Fages, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, J. Hirschberger, P. Marsau, M. Petraud, *Nouv. J. Chim.* **1988**, *12*, 95–106; bzw.: H. Andrianatoadndro, Y. Barrans, P. Marsau, J. P. Desvergne, F. Fages, H. Bouas-Laurent, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, *51*, 293–300.
- [22] SHELXS-97: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [23] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.

## Neues zur Biosynthese von Glycopeptid-Antibiotika des Vancomycin-Typs aus *Amycolatopsis mediterranei*\*\*

Roderich D. Süßmuth, Stefan Pelzer, Graeme Nicholson, Tilmann Walk, Wolfgang Wohlleben und Günther Jung\*

Das Glycopeptid-Antibiotikum Vancomycin wurde Mitte der fünfziger Jahre isoliert,<sup>[1]</sup> die endgültige Strukturbestimmung erfolgte mit spektroskopischen Methoden und durch Kristallstrukturanalyse.<sup>[2]</sup> Vancomycin ist als Notfallantibio-

[\*] Prof. Dr. G. Jung, Dipl.-Chem. R. D. Süßmuth, G. Nicholson, Dipl.-Chem. T. Walk  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen  
Fax: (+49) 7071-29-5560  
E-mail: guenther.jung@uni-tuebingen.de

Dr. S. Pelzer, Prof. Dr. W. Wohlleben  
Lehrstuhl Mikrobiologie/Biotechnologie der Universität  
Auf der Morgenstelle 28, D-72076 Tübingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 323) gefördert. Teile dieser Arbeit wurden auf dem 25. Europäischen Peptidsymposium (1998) in Budapest vorgestellt. Wir danken Herrn G. Grewe und Prof. Dr. Hans-Peter Fiedler für die Fermentation.