

- [15] K. J. Reszka, C. F. Chignell, *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 442–449.
- [16] B. Epe, M. Häring, D. Ramaiah, H. Stopper, M. M. Abou-Elzahab, W. Adam, C. R. Saha-Möller, *Carcinogenesis* **1993**, *4*, 2271–2276.
- [17] a) S. Boiteux, *J. Photochem. Photobiol. B* **1993**, *19*, 87–96; b) B. Epe, J. Hegler, *Methods Enzymol.* **1994**, *234*, 122–131; c) B. Epe, M. Pflaum, M. Häring, J. Hegler, H. Rüdiger, *Tox. Lett.* **1993**, *67*, 57–72.
- [18] a) C. von Sonntag, *The Chemical Basis of Radiation Biology*, 1. Aufl., Taylor & Francis, London, 1987; b) N. Pailloux, P. Vicendo, *J. Photochem. Photobiol. B* **1993**, *20*, 203–209; c) A. J. S. C. Vieira, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6986–6994; d) S. Steenken, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 503–520.
- [19] Fpg-Protein: Reparatur-Endonuclease Formamidopyrimidin-DNA-Glycosylase aus *Escherichia coli*.
- [20] E. Müller, S. Boiteux, M. R. P. Cunningham, *Nucleic Acid Res.* **1990**, *18*, 5969–5973.
- [21] AP-Läsion: basenfreie (apurinische/apyrimidinische) Position in der DNA.

Bildung von enantiomerenangereicherten Lithiumindeniden mit (–)-Spartein – Strukturen, stereospezifische Substitution, Einfluß des Lösungsmittels**

Inga Hoppe, Michael Marsch, Klaus Harms, Gernot Boche* und Dieter Hoppe*

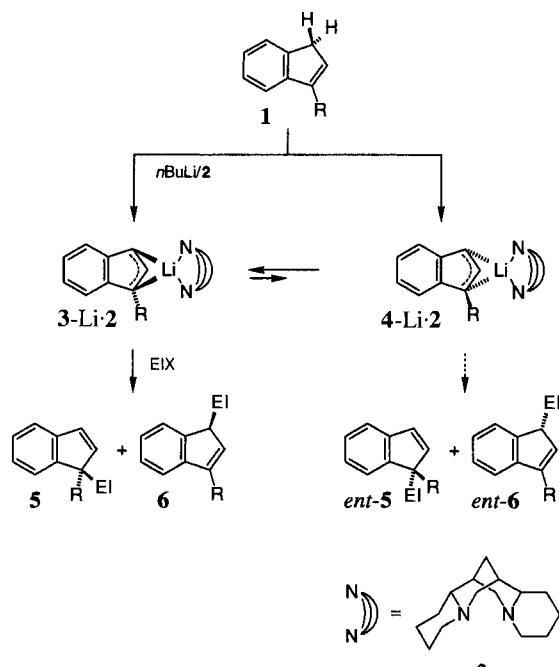
Professor Manfred Regitz zum 60. Geburtstag gewidmet

Mehrere enantiomerenangereichte carbanionische Synthesestufen, deren metalltragendes C-Atom stereogen ist, konnten in den vergangenen Jahren durch Deprotonierung gebildet und durch Elektrophile stereospezifisch substituiert werden^[1]. Dabei wurden vier Methoden erfolgreich eingesetzt: 1) Die stereospezifische Deprotonierung von chiralen Vorstufen unter Bildung konfigurationsstabilier Ionenpaare^[2]; 2) die asymmetrische Deprotonierung von achiralen Vorstufen mit einer chiralen Base unter Differenzierung zwischen enantiotopen Protonen^[3]; 3) die asymmetrische Deprotonierung unter kinetischer Racematspaltung^[4] sowie 4) die thermodynamisch kontrollierte Gleichgewichtseinstellung zwischen diastereomeren, konfigurationslabilen Ionenpaaren in Gegenwart eines durch einen chiralen Liganden komplexierten Kations wie $\text{Li}^+ \cdot (–)\text{-Spartein}$ ($\text{Li}^+ \cdot \mathbf{2}$)^[5], bei der häufig das begünstigte Diastereomer kristallisiert^[5a, b] (asymmetrische Umwandlung zweiter Ordnung^[6]). Von einem mit $\text{Li}^+ \cdot \mathbf{2}$ erhaltenen Allyllithium-Komplex liegt eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vor^[7].

Alkalimetallindenide sind wichtige Zwischenstufen für den Aufbau von chiralen Katalysatoren vom Metallocentyp^[8]. Zwar weisen frühe Befunde darauf hin, daß die gegenseitige Umwandlung von enantiomeren Indeniden mit chiralen Trialkylammonium-Gegenionen und die Protonierung der Anionen mit ähnlich großen Geschwindigkeiten verlaufen^[9, 10], doch sind enantiomerenangereichte Metallindenidderivate bislang unbekannt. Im folgenden berichten wir über die hoch stereo-

selektive, stark lösungsmittelabhängige Bildung von Lithium-1-alkylindeniden nach der unter 4. genannten Strategie sowie über die Struktur und die stereospezifische Umsetzung dieser Verbindungen mit Elektrophilen.

1-Methylinden **1a** wurde mit *n*-Butyllithium/(–)-Spartein^[11] (*n*BuLi/**2**) in Diethylether/Hexan bei -70°C deprotoniert. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur setzte Kristallisation ein, und nach Zugabe von Säurechloriden oder – in Gegenwart von Tetra(isopropoxy)titan (TIPT) – Aldehyden sowie Ketonen erhielt man die 1-Substitutionsprodukte **5a–g** und **5i** mit $>95\%$ ee und deutlich bevorzugt ($>97:3$) gegenüber den jeweiligen 3-Regiosomeren **6** (Schema 1, Tabelle 1). Die Produkte **5a–g**



Schema 1. Synthese der funktionalisierten Indene **5** und **6** in Gegenwart des chiralen Liganden (–)-Spartein **2** (R, EI siehe Tabelle 1).

und **5i** sind (*1R*)-konfiguriert. Dies wurde durch eine Kristallstrukturanalyse des aus dem Ester **5a** erhaltenen (*R*)-1-Phenylethylamids^[12] sowie durch chemische Korrelation der Verbindungen **5i** und **5m** mit **5d** bzw. **5a** nachgewiesen^[13]. Wie **5a**, **5i** und **5m** weisen auch die übrigen Verbindungen **5** hohe negative spezifische Drehwerte $[\alpha]_D$ auf, so daß sie mit großer Wahrscheinlichkeit der gleichen stereochemischen Reihe angehören. Die α -verzweigten Aldehyde 2-Methylpropanal und 2,2-Dimethylpropanal liefern dagegen überwiegend die regiosomeren Addukte **6k** bzw. **6l**, denen wir wegen der stark positiven Drehwerte die (*1S*)-Konfiguration (am ehemaligen C3) zuschreiben.

Ausgehend von **1b**, das wie **1a** in Diethylether/Hexan deprotoniert wurde, erhielten wir den Lithium/(–)-Spartein-1-Butylinenid-Komplex **3b-Li·2**, der laut Kristallstrukturanalyse ebenfalls (*1R*)-konfiguriert ist (Abb. 1)^[14]. Der Abstand C1-Li1 ist mit 243.2 pm länger als der Abstand C3-Li1 (233.4 pm); der Abstand C2-Li1 beträgt 229.9 pm. Zu den Atomen C4 und C9 des anellierten Benzolrings bildet Li1 nur schwache Bindungen (C4-Li1 251.0, C9-Li1 254.5 pm).

Die Umsetzung von **3b-Li·2** mit Benzoylchlorid führte zu dem ebenfalls stark linksdrehenden 1-Addukt **5g** (Schema 1, Tabelle 1). Daraus folgt, daß die Lithiumindenid-Komplexe **3a-Li·2** und **3b-Li·2** im Kristall (*1R*)-konfiguriert sind und mit

[*] Prof. Dr. D. Hoppe, Dr. I. Hoppe
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-9772

Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (G. B., SFB 260) unterstützt.

Tabelle 1. Umsetzungen der Lithiumindenide **3-Li·2** und **4-Li·2** mit Elektrophilen EIX.

Produkt	R	EI	EIX	Ausb. [%][a]	5·6	ee [%][b]	[α] _D ²⁰	c [c]
5a	Me	MeOCO	MeCO ₂ Cl	64	>97:3	>95	- 80	1.3
5b	Me	MeCO	MeCOCl	63	>97:3	>95	- 128	2.1
5c	Me	H ₂ C=CHCO	H ₂ C=CHCOCl	67	>97:3	>95	- 137	1.8
5d	Me	PhCO	PhCOCl	74	>97:3	>95	- 289	1.7
5e	Me	4-BrC ₆ H ₄ CO	4-BrC ₆ H ₄ COCl	79	>97:3	>95	- 304	1.5
5f	Me	R ¹ CO[II]	R ¹ COCl[II]	52	>97:3	>95	- 193	1.0
5g	nBu	PhCO	PhCOCl	79	>97:3	>95	- 157	1.6
5h	nBu	PhCHO[d,e]	PhCHO	52	35:65	[f]	+ 82[g]	1.3
5i	Me	PhCHOH[d,h]	PhCHO	67	>97:3	>95	- 117[g]	1.1
6k	Me	tBuCHOH[d,i]	tBuCHO	55	< 3:97	>95	+ 133	1.1
6l	Me	iPrCHOH[d,j]	iPrCHO	59	3:97	[f]	+ 79[g]	1.2
5m + 6m	Me	Me ₂ COH[d]	Me ₂ C=O	36	31:69	>95[k]	- 12[k]	0.7

[a] Ausbeute nach chromatographischer Trennung. [b] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt mit [Eu(hfc)₃]. [c] In CH₂Cl₂. [d] Zugabe von Tetra(isopropoxy)titan zum Reaktionsgemisch. [e] Diastereomerengemisch. [f] Der Enantiomerenüberschuß konnte nicht bestimmt werden. [g] Drehwert des Diastereomerengemisches. [h] Diastereomerengemisch 55:45. [i] Diastereomerenverhältnis >95:5. [j] Diastereomerenverhältnis 61:39. [k] Daten für **5m** (Ausbeute 11%); **6m** (Ausbeute 25%).

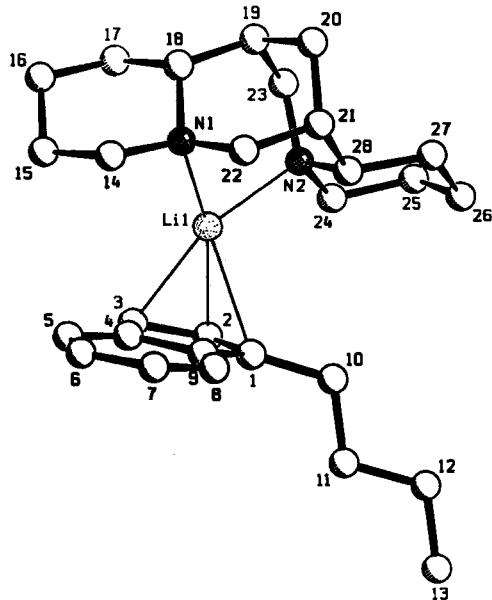
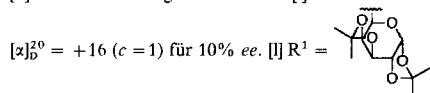


Abb. 1. Struktur von **3b-Li·2** im Kristall. Einige wichtige Bindungslängen [pm]: Li1-C1 243.2(6), Li1-C2 229.9(6), Li1-C3 233.4(6), Li1-N1 209.5(6), Li1-N2 214.0(6), C1-C2 139.2(5), C2-C3 140.9(5).

den in Tabelle 1 angegebenen Carbonylverbindungen unter Retention der Konfiguration zu **5a–i** umgesetzt werden. Den diastereomeren Komplexen **4-Li·2** scheint somit keine große Bedeutung zuzukommen. Vermutlich fängt das Li-Kation die Carbonylverbindung durch Vorkomplexierung ein, an die sich eine Einschiebung in die längere, schwächere C1-Li1-Bindung anschließt. Lediglich für sterisch anspruchsvolle Elektrophile wie 2-Methylpropanal ist der Angriff auf das sterisch weniger abgeschirmte C3-Atom günstiger. Wir haben keine Hinweise darauf, daß TIPT mit den **3-Li·2**-Komplexen reagiert; vermutlich dient es lediglich dazu, die Rückreaktion der Aldehydaddition zu unterbinden^[20].

Welche entscheidende Bedeutung dem Lösungsmittel bei den hier beschriebenen Experimenten zukommt, zeigt die Umsetzung von 1-Methylinden **1a** mit *n*BuLi/**2** bei –70 °C in THF/Hexan statt in Diethylether/Hexan. Nach Zusatz von Benzaldehyd entsteht das racemische 3-Addukt **6i** als 1:1-Dia-

stereomerengemisch.

In Gegenwart von THF scheint **2** also keinen Einfluß auf die Stereoselektivität dieser Reaktionen zu haben, da es wahrscheinlich durch THF von Li⁺ verdrängt wird. Die Kristallstrukturanalyse der Kristalle, die aus dem Reaktionsgemisch aus **1a** und *n*BuLi/**2** isoliert wurden^[21], ergab, daß 1-Methyl-3-lithiuminden mit drei THF-Molekülen (**3a**-Li·3THF) kristallisiert (Abb. 2)^[25] und daß das Li1-Atom an die „Allylanion“-Einheit in **3a** nur über eine η^1 -Bindung (C3-Li1 230.9 pm) gebunden ist.

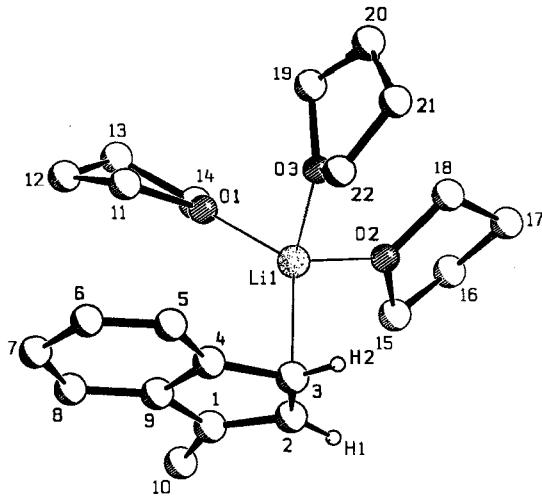
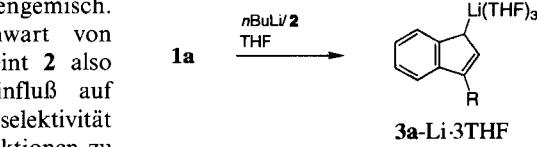


Abb. 2. Struktur von **3a**-Li·3THF im Kristall. Einige wichtige Bindungslängen [pm]: Li1-C3 230.9(6), Li1-C2 252.6(6), Li1-C1 303.1(7), Li1-O1 193.8(5), Li1-O2 197.4(5), Li1-O3 197.7(5), C1-C2 139.3(5), C2-C3 139.2(5).

In dieser Arbeit haben wir nicht nur einen einfachen und effizienten Weg zu nahezu enantiomerenreinen, funktionalisierten Indenen aufgezeigt, sondern konnten auch erstmals die Strukturen der beteiligten lithiierten Zwischenstufen in unterschiedlichen Lösungsmitteln und den stereochemischen Verlauf der Reaktionen dieser Zwischenstufen mit Elektrophilen zweifelsfrei aufklären.

Experimentelles

Zu 6 mL Diethylether fügte man unterhalb von -70°C unter Röhren tropfenweise nacheinander 2.0 mmol *nBuLi* (ca. 1.5 N in Hexan), 2.0 mmol (–)-Spartein (gelöst in 3 mL Diethylether) und 2.0 mmol 1-Methyl-3*H*-inden (gelöst in 2 mL Diethylether). Die Reaktionsmischung erwärmte sich dabei und wurde 30 min bei 20°C geführt. Nach dem Abkühlen auf -70°C gab man 4.0 mmol Tetra(isopropoxy)titan und 2.0 mmol des Säurechlorids oder des Aldehyds hinzu und rührte 2–6 h bei -70°C . Nach Zugabe von 10 mL 2 N Salzsäure zur Reaktionsmischung arbeitete man wäßrig auf und reinigte das Produkt durch Chromatographie an Kieselgel mit Diethylether/Pentan.

3a-Li · 3THF: 100 mg (0.77 nmol) 1-Methylinden wurden in 1 mL THF gelöst, mit 215 mg (0.92 mmol) **2** versetzt und zu dieser Lösung bei -78°C 0.92 mmol *nBuLi* (1.6 M in Hexan) zugesetzt. Nach 12 h bei -26°C bildeten sich für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle (Ausbeute 222 mg, 82%).

3b-Li · 2: Zu 2.5 mL Diethylether wurden bei -78°C 0.5 mmol *nBuLi* (1.6 M in Hexan) und anschließend eine Lösung von 117 mg (0.5 mmol) **2** in 1 mL Diethylether zugegeben. Nach 15 min gab man 86 mg (0.5 mmol) 1-Butylinden in 1.3 mL Diethylether hinzu. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur bildeten sich innerhalb von 1 h für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle (Ausbeute 163 mg, 79%).

Eingegangen am 14. Juni 1995 [Z8099]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Chirale Hilfsstoffe · Indene · Lithiumverbindungen

- [1] Übersichten: a) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, M. Paetow, H. Ahrens, J. Schwerdtfeger, P. Sommerfeld, J. Haller, W. Guarneri, S. Kolczewski, T. Henne, I. Hoppe, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1479–1486; b) D. Hoppe, T. Krämer, J.-R. Schwarz, O. Zschage, *ibid.* **1990**, *62*, 1999–2006; c) P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231–3239.
- [2] a) D. Hoppe, T. Krämer, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 171–173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 160–162; b) D. Hoppe, A. Carstens, T. Krämer, *ibid.* **1990**, *102*, 1455–1456 bzw. **1990**, *29*, 1424–1425; c) A. Carstens, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6097–6108.
- [3] a) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1457–1459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1422–1423; b) S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708–9710.
- [4] O. Zschage, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5657–5666.
- [5] a) D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 67–69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 69–70; b) O. Zschage, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8389–8392; c) P. Beak, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2516–2518; d) S. Thayumanavan, S. Lee, C. Liao, P. Beak, *ibid.* **1994**, *116*, 9755–9756; e) B. Kaiser, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 344–346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 323–325.
- [6] a) R. Kuhn, *Chem. Ber.* **1932**, *65*, 49–51; b) M. M. Harris, *Prog. Stereochem.* **1958**, *2*, 157–195.
- [7] M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338–339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *29*, 296–297.
- [8] a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; c) C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11703–11714; d) G. Erker, M. Aulbach, M. Knickmeier, D. Wingbermühle, C. Krüger, M. Nolte, S. Werner, *ibid.* **1993**, *115*, 4590–4601; e) A. H. Hoyeda, J. J. Morken, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4237–4244; f) R. L. Haltermann, T. M. Ramsey, Z. Chen, *ibid.* **1994**, *59*, 2642–2644; g) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1715–1718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *34*, 1634–1637.
- [9] K. Bott, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4569–4572.
- [10] a) G. Bergson, A. M. Weidler, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 862–864, 1798–1799, 2691–2700; b) A. Weidler, *ibid.* **1963**, *17*, 2724–2734; c) M. Aune, A. Gogoll, O. Matsson, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1356–1364.
- [11] Erste Anwendungen von (–)-Spartein in der Carbanionenchemie: a) H. Nozaki, T. Aratani, T. Toraya, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4097–4098; b) H. Nozaki, T. Aratani, T. Toraya, R. Noyori, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 905–913.
- [12] I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [13] (*R*)-(–)**5m** wurde in 87% Ausbeute durch Methylierung von (*R*)-(–)**5a** mit *MeMgI* erhalten und (*R*)-(–)**5d** in 57% Ausbeute durch Oxidation von [*1R,1(R,S)*]-(*–*)**5i** mit PDC.
- [14] Kristallographische Daten von **3b-Li · 2** ($\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{LiN}_2$, $M_r = 412.57$): Orthorhomatisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1096.6(1)$, $b = 1159.7(1)$, $c = 1901.5(1)$ pm, $V = 2418.2(2) \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.133 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 0.479 \text{ mm}^{-1}$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $T = 193(2) \text{ K}$, 5428 Reflexe ($4 < \theta < 75^{\circ}$), davon 4927 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.058$). Lösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), Verfeinerung gegen F^2 mit allen Reflexen (SHELXL-93). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome isotrop verfeinert. Parameter des berechneten Gewichtungsschemas: 0.0589, 0.8644; Extinktions-

koeffizient $x = 0.0029(3)$; $wR2$ ($R1$ für 3429 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$): 0.145 (0.055), insgesamt 445 verfeinerte Parameter. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAXII und einer DEC 3000-300X durchgeführt [15–19].

[15] Siemens SHELXTL-PLUS (VMS) V4.21, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, 1990.

[16] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, 1993.

[17] A. L. Spek, PLATON 92, Programm zur geometrischen Analyse von Kristallstrukturen, Utrecht, 1992.

[18] E. Keller, SCHAKAL-88B, ein FORTRAN-Programm zur graphischen Darstellung von Molekül- und kristallographischen Modellen, Freiburg, 1988.

[19] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[20] Übersichten zur Verwendung von Titanverbindungen in der organischen Synthese siehe beispielsweise: a) M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Springer, Berlin, 1986; b) B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 12–26; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 31–44; c) M. T. Reetz in *Organometallics in Synthesis* (Hrsg. M. Schlosser), Wiley, Chichester, 1994, S. 195.

[21] Wir haben noch nicht untersucht (z. B. mit ${}^6\text{Li}^1\text{H}$ -HOESY-Experimenten), ob in THF eine (kleine) Gleichgewichtskonzentration eines zu **3b-Li · 2** (Abb. 1) analogen Komplexes **3a-Li · 2** vorliegt. Beak et al. [22] wiesen NMR-spektroskopisch einen Isopropylolithium-(–)-Spartein-Komplex in Diethylether nach. Das Li-Kation in $[{}^6\text{Li}]$ - α -Lithiobenzylensulfid wird in THF/[D₆]THF (1/1) durch (–)-Spartein koordiniert [23, 24].

[22] D. J. Gallagher, S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5872–5873.

[23] S. Schade, Dissertation, Universität Marburg, 1995.

[24] Unklar ist, ob und gegebenfalls wie stark Amin-Liganden in THF Li^+ koordinieren, da dies offensichtlich auch vom Anion abhängt. Tetramethylethyldiamin (TMEDA), für das die meisten Untersuchungen vorliegen, kann in THF sowohl Li^+ komplexieren als auch durch THF von Li^+ verdrängt werden sein. Ein Überblick hierzu: D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 227–234.

[25] Kristallographische Daten von **3a-Li · 3THF** ($\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{LiO}_3$, $M_r = 352.42$): Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 895.6(1)$, $b = 1832.5(1)$, $c = 1278.8(1)$ pm, $\beta = 93.53(1)^{\circ}$, $V = 2093.6(3) \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.118 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 0.557 \text{ mm}^{-1}$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $T = 193(2) \text{ K}$, 2781 Reflexe ($4 < \theta < 55^{\circ}$), davon 2582 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.029$). Lösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), Verfeinerung gegen F^2 mit allen Reflexen (SHELXL-93). Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome auf berechneten Lagen mit festen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Parameter des berechneten Gewichtungsschemas: 0.1088, 1.5505; $wR2$ ($R1$ für 2238 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$): 0.194 (0.065), insgesamt 242 verfeinerte Parameter. Die Daten wurden mit dem Programm DIFABS korrigiert. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX II und einer DEC 3000-300X durchgeführt [15–19, 26].

[26] N. Walker, S. Stewart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1993**, *39*, 158.

Octakationische Cyclophane: Bindung von ATP und anderen anionischen Gastmolekülen in Wasser**

Fredric M. Menger* und Kelly K. Catlin

Für die meisten Studien an Wirt-Gast-Komplexen dienten anstelle wässriger Lösungsmittel Chloroform und Dichlormethan als die Lösungsmittel der Wahl. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die vielen verschiedenen Arten assoziativer Kräfte (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, Kation-Polyether-Anziehung) in Wasser weniger ausgeprägt sind, da auch das Solvens mit um die Bindungsstellen konkurriert. Selbstverständlich gibt es auch Ausnahmen, synthetische Wirtmoleküle, die in Wasser kleine Moleküle einlagern können¹¹. In solchen Komplexen gehören hydrophobe Wechselwirkungen zu den wesentlichen sta-

[*] Prof. F. M. Menger, Dr. K. K. Catlin
Department of Chemistry, Emory University
Atlanta, GA 30322 (USA)
Telefax: Int. + 404/727-6586

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.