

Außerdem gelang die Synthese des alternierenden L,D-Cyclohexapeptids *c*-(L-Pro-D-Pro)<sub>n</sub>, für das ein hochselektives Komplexbildungsvermögen für Kationen postuliert wurde<sup>[2]</sup> (26%, Zers. > 310 °C).

Tabelle 1. Cyclopeptide *c*-(D-Pro-L-Pro-L-Pro)<sub>n</sub> [a].

n	Fp [°C]	[α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> [b]	V <sub>e</sub> [mL] [c]	M <sup>+</sup> (gef.)
1	181–184	+ 70.7	800	291.15816
2	304	– 60.9	596	582.31660
3	230 (Z.)	– 114.5	549	873.47489
4	250 (Z.)	– 72.0	492	1164.63319
5	250 (Z.)	– 101.8	462	1455; (M + Na) <sup>+</sup>

[a] Aus Wasser gefriergetrocknete Produkte. [b] c = 1, H<sub>2</sub>O. [c] Elutionsvolumen (GPC, Sephadex LH 20).

Tripeptide mit CONH-Gruppen reagieren grundsätzlich unter Cyclodimerisierung zu Cyclohexapeptiden; beim Ringschluß von *all-L*-Triprolin werden jedoch selbst bei höheren Konzentrationen keine größeren Ringe als *c*-Triprolyl gebildet. Dies ist darauf zurückzuführen, daß lineare Oligo-L-proline schon ab n = 3 nach NMR-Befunden relativ starre helicale Strukturen mit räumlich fixierten Endgruppen bilden und deshalb nicht cyclisieren können. Der Einbau von D-Prolin verändert die räumliche Orientierung der Peptidkette. Durch die Überbrückung der N—C<sub>α</sub>-Bindung im Prolin wirkt sich die Konfiguration an C<sub>α</sub> sehr viel stärker auf die Gerüstkonformation der Peptidkette aus als bei „gewöhnlichen“ Aminosäuren unterschiedlicher Chiralität.

Beim Ringschluß der diastereomeren L,D-Triprolin-Derivate, die jeweils identische Cyclopeptide einer bestimmten Ringgröße ergeben, wurden in Abhängigkeit von der Konfigurationsfolge und den Reaktionsbedingungen dramatische Unterschiede im Cyclisierungsverhalten festgestellt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Cyclisierung von diastereomeren Triprolin-2,4,5-trichlorphenylestern zu *c*-(D-Pro-L-Pro-L-Pro)<sub>n</sub>.

Ausgangssequenz [a]	Gesamt-Ausb. [%]	DOP	n = 1	2	3	4	5	Ausbeuten [%]
<i>c</i> < 0.001 mol/L in Pyridin								
D L L	81		1	78.3	2.5	—	—	
L D L	57		1.6	3.2	51.7	—	—	
L L D	54		20.1	30.8	3.5	—	—	
<i>c</i> = 0.1 mol/L in Dimethylformamid/Triethylamin								
D L L	60		1	5.5	4.1	22.0	11.6	5.7 [c]
L D L	78		—	—	70.5	4.6	3.2	< 1
L L D	74		5.4	4.9	29.0	17.2	7.1	4.7 [c]

[a] Konfigurationsfolge im Edukt. [b] N-terminale Dioxopiperazin-Abspaltung. [c] Außerdem größere Ringe bis n = 8.

Modellbetrachtungen lassen erkennen, daß die Endgruppen der linearen Triprolin-Derivate mit *cis*-Peptidbindungen, die für den Ringschluß zum Cyclotripeptid erforderlich sind, bezüglich der wenig flexiblen Peptidkette in einer quasi-„cisoiden“ (L,L,L- und D,L,L-Sequenz) oder aber quasi-„transoiden“ (L,D,L- und L,L,D-Sequenz) Anordnung vorliegen. Daraus ergibt sich ein sehr verschiedener Abstand der Kettenenden und damit die sehr unterschiedliche Ringschlußtendenz.

Bei diastereomeren Triprolinen wurde somit ein eklatantes Beispiel für die Sequenzabhängigkeit der Cyclisierung linearer Peptide zum gleichen Produkt<sup>[8]</sup> gefunden. Die hier konfigurationsbedingte – Sequenzabhängigkeit beruht

auf der unterschiedlichen Konformation der Ausgangsketten.

Eingegangen am 24. August 1981,  
in veränderter Fassung am 29. Januar 1982 [Z 30]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 533–541

[2] P. DeSantis, S. Morosetti, R. Rizzo, *Macromolecules* 7 (1974) 52.

[4] J. W. Bats, A. Friedrich, H. Fuess, H. Kessler, W. Mästle, M. Rothe, *Angew. Chem.* 91 (1979) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 538.

[8] M. Rothe, W. Kreiß in A. Loffet: *Peptides 1976*, Proc. 14th Eur. Peptide Symp., Edition de L'Université de Bruxelles 1976, S. 71.

## Vehikel-Mechanismus, ein neues Modell zur Deutung der Leitfähigkeit schneller Protonenleiter

Von Klaus-Dieter Kreuer, Albrecht Rabenau\* und Werner Weppner

Zur Erklärung der Protonenleitung in Festkörpern wird wie bei flüssigen Elektrolyten der Grotthuss-Mechanismus herangezogen<sup>[1]</sup>. Danach handelt es sich um die Bewegung von Protonen in einem unendlichen Wasserstoffbrücken-Netzwerk; der Prozeß besteht aus zwei Teilschritten, der Translation des Protons von einem Oxonium-Ion<sup>[2]</sup> zu einem Wasser-Molekül durch Tunneln in einer Wasserstoffbrücke und der anschließenden Reorientierung (Rotation) des so entstandenen Wasser-Moleküls, um das nächste Proton übernehmen zu können (vgl. Fig. 1 oben).

Unsere Untersuchungen ergaben starke Argumente für einen anderen Vorgang, den wir Vehikel-Mechanismus nennen. Danach wandert das Proton *nicht* als H<sup>+</sup>, sondern als OH<sup>+</sup>, NH<sup>+</sup> etc., gebunden an ein „Vehikel“ wie H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> etc. Die „unbeladenen“ Vehikel laufen in die entgegengesetzte Richtung (Fig. 1 unten). In diesem Modell zeigt das Vehikel einen der Protonenleitung entsprechenden Diffusionskoeffizienten und verhält sich gegenüber seiner kristallographischen Umgebung wie eine Brønsted-Base (Protonenacceptor).



Fig. 1. Modelle der Protonenleitung. Oben: Grotthuss-Mechanismus; die Protonen werden entlang Wasserstoffbrücken weitergereicht. Unten: Vehikel-Mechanismus; die Bewegung erfolgt zusammen mit einem beweglichen „Vehikel“, z. B. H<sub>2</sub>O oder NH<sub>3</sub>, als komplexes Ion (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> bzw. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Die Diffusion (Translation) der Vehikel erfüllt die Nernst-Einstein-Beziehung mit der Protonenleitfähigkeit, hingegen wurde keine Korrelation zwischen ihrer Rotation und der Leitfähigkeit gefunden (Tabelle 1).

Der Vehikel-Mechanismus läßt die extrem großen Temperaturfaktoren der Vehikel verstehen, die bei Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen beobachtet wurden<sup>[1b]</sup> und ist in Einklang mit der Beobachtung, daß fast alle guten Protonenleiter gute Ionenaustauscher sind, in

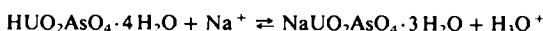
[\*] Prof. Dr. A. Rabenau, K. D. Kreuer, Dr. W. Weppner  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Tabelle 1. Vergleich von Daten aus Bestimmungen der Leitfähigkeit, der Rotation (Grotthuss-Mechanismus) und der Translation (Vehikel-Mechanismus) für zwei Protonenleiter.

Verbindung	Prozeß	Aktivierungs-enthalpie [eV]	Sprungfrequenz bei Raumtemperatur [ $\text{s}^{-1}$ ]	Messung
$\text{H}_2\text{O}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Leitfähigkeit	$0.64 \pm 0.03$	$10^9$	Komplexe Impedanz
	$\text{H}_2\text{O}$ -Rotation	$0.27 \pm 0.02$	$10^6$	$^1\text{H-NMR}$ [a]
$\text{LiN}_2\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$ -Translation	$0.8 \pm 0.2$	$3 \times 10^9$	$^{18}\text{O}$ -Selbstdiffusion, $\text{H}_2\text{O}$ -Desorption
	Leitfähigkeit	$0.75 \pm 0.07$	—	Komplexe Impedanz [4]
	$-\text{NH}_3^+$ -Rotation	$0.19 \pm 0.01$	—	$^1\text{H-NMR}$ [5]
	$\text{N}_2\text{H}_3^+$ -Translation	$0.7 \pm 0.04$	—	$^1\text{H-NMR}$ [5]

[a] In Zusammenarbeit mit R. Messer, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

denen nie einzelne Protonen, sondern immer Oxoniumionen ausgetauscht werden, z. B.



Mit dem Vehikel-Mechanismus als Arbeitskonzept wurde eine Reihe neuer Protonenleiter gefunden<sup>[3a]</sup>. Insbesondere konnte die Protonenleitung in Zeolithen optimiert werden. Da der Vehikel-Mechanismus nicht mehr ein unendliches Wasserstoffbrücken-Netzwerk erfordert, können auch wesentlich stärker basische Spezies, z. B.  $\text{NH}_3$ , die einen hohen Selbstdiffusionskoeffizienten zeigen, verwendet werden. Dies ist bei Zeolithen besonders wichtig, da  $\text{NH}_3$  im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{O}$  imstande ist, gegenüber dem amphoteren Wirtsgitter ein Proton unter Bildung von  $\text{NH}_4^+$  zu binden.

Das Konzept des Vehikel-Mechanismus führt zu neuen Anwendungen fester Protonenleiter in elektrochemischen Zellen<sup>[3b]</sup>. Während die bisher diskutierten Anwendungen auf reinem Protonentransport zwischen Elektroden unterschiedlicher H-Aktivität – wie z. B. gemischtleitenden Hydriden – beruhen, können nun auch Elektroden unterschiedlicher Sauerstoffaktivität in Betracht gezogen werden. Der entgegengesetzte Transport von Protonen und Wassermolekülen ergibt brutto einen  $\text{O}_2^-$ -Transport. Als Beispiel wurden bereits Protonenleiter mit Erfolg als feste Elektrolyte in Metall-Luft- sowie in Metall-Metallocid-Zellen verwendet (Tabelle 2).

Tabelle 2. Eigenschaften einiger galvanischer Elemente mit hydratisiertem  $\text{NH}_4^+$ -Zeolith A als Separatormaterial.

Anode	Kathode	Beobachtete Spannung der offenen Zelle [V]	Beobachtete Kurzschlußstromdichte [ $\mu\text{A cm}^{-2}$ ]
Fe	$\text{MnO}_2$	0.7–1.2	120
Sn	$\text{MnO}_2$	0.85	80
Zn	$\text{MnO}_2$	1.3	800
Zn	$\text{PbO}_2$	1.7	5000

Eingegangen am 25. November 1981 [Z 32]

[1] a) A. T. Howe, M. G. Shilton, *J. Solid State Chem.* 23 (1979) 345; 34 (1980) 149; b) L. Bernard, A. Fitch, A. F. Wright, B. E. F. Fender, A. T. Howe, *Solid State Ionics* 5 (1981) 459.

[2] Gruppen wie  $\text{OH}_3^+$  oder auch  $\text{NH}_3^+$  wurden in festen Protonenleitern IR-spektroskopisch nachgewiesen.

[3] a) M. Bell et al., DBP angemeldet, Az P3 127821.3 (1981); K. D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982), im Druck; b) K. D. Kreuer et al., DBP angemeldet, Az P3 127820.5 (1981).

[4] K. D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, *Solid State Ionics* 3/4 (1981) 353.

[5] R. R. Knispel, H. E. Petch, *Can. J. Phys.* 49 (1971) 870.

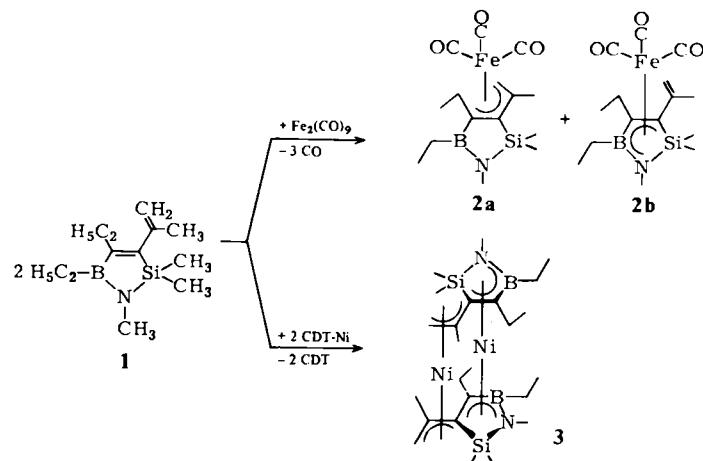
## Neuartiger BN-Ligand mit sechs um Übergangsmetall-Koordinationszentren konkurrierenden $\pi$ -Elektronen\*\*

Von Roland Köster\* und Günter Seidel

Hexaalkyl- $\Delta^3$ -1,2,5-azasilaboroline<sup>[1b]</sup> werden als 4 $\pi$ -Liganden an Übergangsmetalle koordiniert<sup>[1a]</sup>. Wir synthetisierten jetzt analog<sup>[1b]</sup> auch das 3-Vinyl-Derivat 1, um die Komplexierung der  $\pi$ -Bindungen des darin enthaltenen Triens  $\text{N}=\text{B}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  zu untersuchen.

Aus 1 ( $\delta(^{11}\text{B})=46$ )<sup>[2a]</sup> und Nonacarbonyl-dieisen entstehen bei ca. 160°C unter CO-Abspaltung mit 65% Gesamtausbeute die Einkernkomplexe 2a (gelb,  $\delta(^{11}\text{B})=50.3$ )<sup>[2a]</sup> und 2b (orangefarben,  $\delta(^{11}\text{B})=18.2$ )<sup>[2a]</sup> im stabilen Molverhältnis 4:1. Zusammensetzung und Struktur dieser  $\eta^4$ -Isomere sind massenspektrometrisch<sup>[2b]</sup> und durch  $^1\text{H-NMR}$ <sup>[2c]</sup> sowie  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie<sup>[2a]</sup> gesichert. 2a und 2b lassen sich chromatographisch (HPLC<sup>[2d]</sup>) trennen.

Aus  $\text{ttt}$ -1,5,9-Cyclododecatrien-nickel und 1 bildet sich bei ca. 80°C mit 80% Ausbeute der bei Raumtemperatur kurzzeitig luftbeständige, diamagnetische Zweikern-Sandwichkomplex 3 [rotschwarz,  $\text{Fp}=134$ –136°C (Zers.); Massenspektrum<sup>[2b]</sup>:  $m/z$  558 ( $\text{Ni}_2$ )]. Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal von 3 [ $\delta(^{11}\text{B})=26.4$ ]<sup>[2a]</sup> sowie die im Vergleich zu 1 großen Verschiebungen  $\Delta\delta(^1\text{H})$  und  $\Delta\delta(^{13}\text{C})$  für die beiden  $\beta$ -Methylallylgruppen von 3 verdeutlichen, daß 3 zwei  $\eta^6$ -koordinierte Liganden 1 enthält. In dem anhand der MS<sup>[2b]</sup> und NMR-Daten<sup>[2a,c]</sup> als isomerenrein identifizierten Sandwichkomplex 3 werden die beiden Liganden 1 durch zwei zentrale,  $\pi$ -gebundene Nickelatome zusammengehalten.



[\*] Prof. Dr. R. Köster, G. Seidel  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr  
[\*\*] Borverbindungen, 53. Mitteilung. – 52. Mitteilung: [1a].