

Eingegangen am 20. Oktober 1988 [Z 3018]

- [1] a) M. Tada, M. Okabe, *Chem. Lett.* 1980, 201; b) B. P. Branchaud, M. S. Meier, Y. Choi, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 167; c) A. Ghosez, T. Göbel, B. Giese, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1807; d) Salophen-Co-Komplexe (z. B. 2,2'-o-Phenylbis(nitriolomethylidin)diphenolato)cobalt(II)) wurden ebenfalls eingesetzt: V. F. Patel, G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 871.
[2] a) B. P. Branchaud, M. S. Meier, M. N. Malekzadeh, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 212; b) V. F. Patel, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1451.
[3] a) P. Maillard, C. Gianotti, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 1402; b) D. W. R. Rao, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1984, 423.
[4] C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7739.

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
Ac-Aib-Ala-Aib-Ala-Aib-Ala-Gln-Aib-Val-Aib-Gly-Aib-Aib-Pro-Val-Aib-Aib-Gln-Gln-Pheol A
Ac-Aib-Ala-Aib-Ala-Aib-Ala-Gln-Aib-Leu-Aib-Gly-Aib-Aib-Pro-Val-Aib-Aib-Gln-Gln-Pheol B
Ac-Aib-Ala-Aib-Ala-Aib-Aib-Gln-Aib-Val-Aib-Gly-Aib-Aib-Pro-Val-Aib-Aib-Gln-Gln-Pheol C
Ac-Aib-Ala-Aib-Ala-Aib-Aib-Gln-Aib-Leu-Aib-Gly-Aib-Aib-Pro-Val-Aib-Aib-Gln-Gln-Pheol D

Schema 1. Struktur der Paracelsin-Peptide A-D. Ac = Acetyl; Aib = α -Aminoisobuttersäure (2-Methylalanin); Pheol = Phenylalaninol; alle chiralen Komponenten sind L-konfiguriert.

- [5] D. R. Jewell, L. Mathew, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 311.
[6] B. Giese, *Angew. Chem.* 95 (1983) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 753.
[7] a) A. L. J. Beckwith, I. A. Blair, G. Phillipou, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1613; b) F. D. Greene, C. C. Chu, J. Walia, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 728.
[8] Die Struktur der Cobaloxime **23** (X = CO₂Et und X = CN) wurde durch Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektroskopie gesichert. Besonders charakteristisch sind die ¹H-NMR-Daten (300 MHz, CDCl₃): **23** (X = CO₂Et): δ = 0.55–1.17 (m, 8 H, Cyclohexyl + CH₂), 1.22 (t, 3 H, J = 7.5 Hz, CH₃, Ethylester), 1.50–1.64 (m, 5 H, Cyclohexyl + CH₂), 2.09–2.13 (m, 1 H, Co-CH), 2.18 (s, 6 H, CH₃, Hdmg), 2.21 (s, 6 H, CH₃, Hdmg), 3.89–3.91 (m, 2 H, CH₂, Ethylester), 7.27–7.30 (m, 2 H, Pyridin), 7.68–7.73 (m, 1 H, Pyridin), 8.49–8.51 (m, 2 H, Pyridin), 17.89 (s, 2 H, OH). – **23** (X = CN): δ = 0.48–2.20 (m, 14 H), 2.23 (s, 6 H, CH₃), 2.26 (s, 6 H, CH₃), 7.28–7.34 (m, 2 H, Pyridin), 7.71–7.77 (m, 1 H, Pyridin), 8.45–8.49 (m, 2 H, Pyridin), 18.05 (s, 2 H, OH).
[9] Zum Mechanismus der Eliminierung siehe S. Derenne, A. Gaudemer, M. D. Johnson, *J. Organomet. Chem.* 322 (1987) 22.
[10] R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold, L. Walder, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3642; R. Scheffold, S. Albrecht, R. Orlinski, H. R. Ruf, P. Stamuli, O. Tinembart, L. Walder, C. Weymuth, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 363; R. Scheffold, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 261.
[11] Allerdings kann bei Enzymreaktionen das Radikal sowohl in seiner Lage als auch in seiner Konformation vom Enzym festgelegt werden; siehe J. Retey, J. A. Robinson: *Stereospecificity in Organic Chemistry and Enzymology*, Verlag Chemie, Weinheim 1982; J. Halpern, *Science (Washington, D.C.)* 227 (1985) 869.

Korrelation des dynamischen Verhaltens von n-Alkyliganden der stationären Phase mit den Retentionszeiten von Paracelsin-Peptiden bei der Reversed-Phase-HPLC

Von Bettina Pfeleiderer, Klaus Albert, Klaus D. Lork, Klaus K. Unger, Hans Brückner und Ernst Bayer*

In der Reversed-Phase-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (RP-HPLC) werden die Retention von Sub-

stanzen und die Selektivität der Trennung durch folgende Eigenschaften der stationären Phase beeinflusst: chemische Struktur und Oberfläche des Basissilicagels, Art, Kettenlänge und Dichte des hydrophoben Liganden.

In dieser Arbeit wird die durch ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie ermittelte Beweglichkeit von n-Alkyliganden an Kieselgelen dem ungewöhnlichen Retentionsverhalten von Paracelsin-Peptiden an diesen RP-Trägern gegenübergestellt. Die verwendete natürliche Mischung sequenzanaloger Icosapeptide (Schema 1) ist wegen ihrer antibiotischen und membranaktiven Eigenschaften (Hämolysen von Erythrocyten, spannungsabhängige Ionenleitwerte in Lipid-Bilayer-Membranen) von großem Interesse^[1–3].

RP-Materialien mit n-Alkylketten der Länge 1 < n < 20 wurden durch Umsetzung von LiChrospher, Si 100, 10 μ m, mit den entsprechenden n-Alkyldimethylchloresilanen hergestellt^[4]. Die Ligandendichte betrug $3.5 \pm 0.2 \mu\text{mol m}^{-2}$.

Da sich Änderungen der Beweglichkeit von n-Alkylgruppen im Relaxationsverhalten der Kohlenstoffatome widerspiegeln, können sie CP/MAS-NMR-spektroskopisch über die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten $T_{1\rho}$ ^[5] oder der Relaxationszeiten im rotierenden Koordinatensystem $T_{1\rho H}$ ^[6] charakterisiert werden. Wir haben die $T_{1\rho H}$ -Zeiten der Protonen als Maß für die Beweglichkeit der Alkylketten gewählt, da $T_{1\rho H}$ Aufschluß über Bewegungen mit Geschwindigkeiten im kHz-Bereich gibt^[6] und relativ kleine Beweglichkeitsänderungen große Unterschiede in den $T_{1\rho H}$ -Zeiten zur Folge haben. Hingegen sind die Unterschiede in den T_1 -Zeiten, die sensitiv im MHz-Bereich sind, nur gering^[7]. Die $T_{1\rho H}$ -Werte von Festkörpern sind im Bereich der langsamen Molekülbewegungen normalerweise durch Spindiffusion aufgrund von dipolaren ¹³C-¹H- und ¹H-¹H-Wechselwirkungen gemittelt^[8]. Durch die hohe Eigenbeweglichkeit der Alkylketten, die flüssigkeitsähnliches Verhalten zeigen, und die zusätzliche schnelle Rotation der Probe um den magischen Winkel (MAS, ν_{rot} = 4000–5000 Hz) werden die dipolaren Wechselwirkungen drastisch reduziert, so daß die Mittelung durch Spindiffusion bei diesen Systemen nicht auftritt. Dieses Phänomen wurde bei sehr beweglichen Molekülen schon von Alemany et al. beobachtet^[9, 10].

Festkörper-NMR-Spektroskopie an C₈- und C₁₈-Phasen hat ergeben, daß die Gesamtbeweglichkeit der C₁₈-Kette kleiner ist als die der C₈-Kette^[11]. Für eine eingehendere Untersuchung wurden von den synthetisierten Materialien die mit n = 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14 und 18 für $T_{1\rho H}$ -Messungen mit der ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie ausgewählt.

In Abbildung 1 ist die Abhängigkeit der Relaxationszeiten $T_{1\rho H}$ der terminalen Methylgruppen der stationären Phasen von der Alkylkettenlänge dargestellt. Analoge Verläufe ergeben sich für die (n – 1)ten und (n – 2)ten Methylengruppen (ab C₅) des jeweiligen n-Alkyliganden. Überraschenderweise tritt ein Maximum des $T_{1\rho H}$ -Wertes von ca. 85 ms bei einer Kettenlänge von n = 6–8 auf. Die $T_{1\rho H}$ -Werte der Alkylketten-Kohlenstoffatome der C₄- und der C₈-Phase sind einander in Tabelle 1 gegenübergestellt. Bei der C₈-Phase nehmen sie (ebenso wie bei den C₅- und C₆-

[*] Prof. Dr. E. Bayer, Dipl.-Chem. B. Pfeleiderer, Dr. K. Albert
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Dr. K. D. Lork, Prof. Dr. K. K. Unger
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
der Universität

J.-J.-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

Priv.-Doz. Dr. H. Brückner
Institut für Lebensmitteltechnologie der Universität Hohenheim
Postfach 700562, D-7000 Stuttgart 70

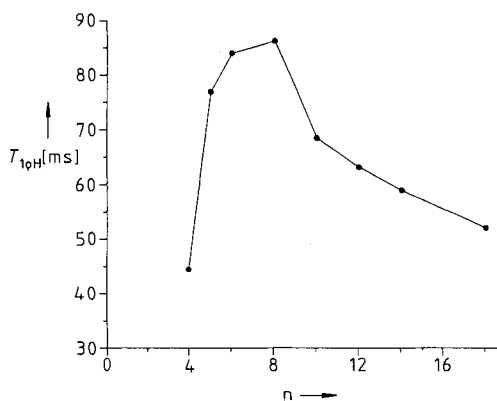


Abb. 1. $T_{1\rho H}$ -Wert der terminalen Methylgruppe in Abhängigkeit von der Kettenlänge n des n -Alkyliganden.

Phasen) zur terminalen Methylgruppe hin zu, während sie bei der C_4 -Phase für alle Positionen nahezu identisch sind.

Tabelle 1. $T_{1\rho H}$ -Werte [ms] der Alkylketten-Kohlenstoffatome der C_4 - und der C_8 -Phase.

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
C_4 -Phase	37.0	41.0	42.5	44.4				
C_8 -Phase	56.2	62.5	61.8	71.8	71.8	64.7	78.0	86.3

Aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten der RP-Materialien ergab sich, daß eine Zunahme der $T_{1\rho H}$ -Werte einer höheren Beweglichkeit der n -Alkylkette entspricht. Die relativ niedrigen $T_{1\rho H}$ -Werte der C_4 -Phase weisen daher auf eine geringe Bewegungsfreiheit sämtlicher Kohlenstoffatome dieser Phase hin, und das Maximum des Methyl- $T_{1\rho H}$ -Werts bei $n=6-8$ bedeutet eine maximale Beweglichkeit der terminalen Methylgruppen bei diesen Kettenlängen. Die Beweglichkeit wird bei n -Alkylketten mit $n>10$ zunehmend eingeschränkt und nähert sich der für $n=4$. Ein ähnliches Verhalten bezüglich der Beweglichkeit, jedoch ohne ausgeprägtes Maximum, wurde bei Relaxationszeitmessungen an RP-Phasen in Suspension gefunden^[12]. Entsprechend dem Solvatationsvermögen der Suspendierflüssigkeit wird die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Kettenlänge abgeschwächt oder verstärkt^[13, 14].

Die Beweglichkeit der n -Alkyliganden spiegelt deren konformatives Verhalten wider. Als Sensoren zur Konformationserkennung eignen sich beispielsweise Peptide oder Proteine, bei denen die Konformation die Wechselwirkung mit der stationären Phase beeinflusst. Ein Zusammenhang zwischen der Retention in der RP-HPLC und dem konformativen Verhalten von Peptiden wurde von *Houghten* und *Ostresh* ermittelt^[15]. Das HPLC-Elutionsprofil der Paracelsin-Peptide A-D (siehe Schema 1) an einer C_8 -Phase (Abb. 2) zeigt, daß trotz geringster struktureller Unterschiede (nur eine CH_2 -Gruppe mehr von A nach B sowie von C nach D) eine vollständige Trennung der Verbindungen möglich ist.

Dieser Befund führte zu einer systematischen Untersuchung der Retention von Paracelsin-Peptiden in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge n . Hierbei wurde ein ungewöhnliches Verhalten festgestellt (Abb. 3): Bei $n=2$ und 4 treten Maxima der Retention und somit der Kapazitätsfaktoren k' auf. Ab $n=5$ nehmen die Retentionszeiten kaum

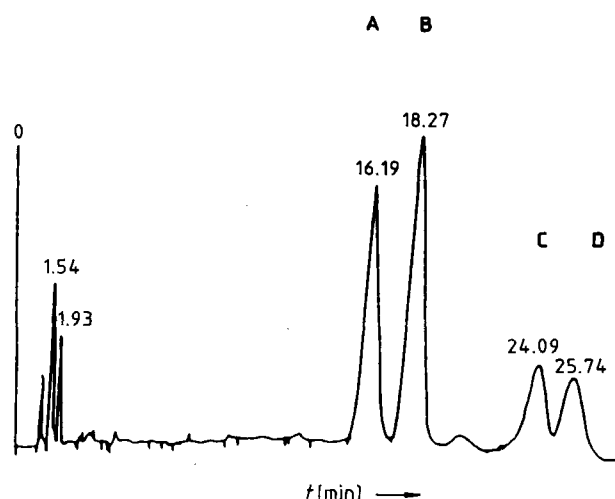


Abb. 2. HPL-Chromatogramm der natürlichen Mischung der Paracelsin-Peptide A, B, C und D. t = Retentionszeit. Chromatographiebedingungen: Säule: 250 mm \times 4.6 mm; stationäre Phase: LiChrospher RP-8, Si 100 (Merck), 5 μ m; Eluens: Acetonitril/Methanol/Wasser (39/39/22); UV-Detektion bei $\lambda=206$ nm; $T=303$ K; Fließgeschwindigkeit: 1 mL min^{-1} ; Einspritzmenge: ca. 20 μ g Peptidgemisch in 20 μ L Methanol.

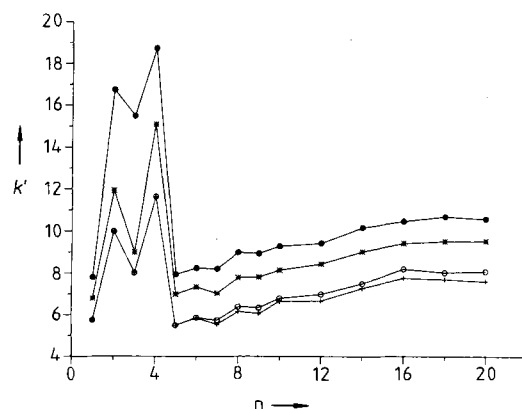


Abb. 3. Abhängigkeit der Kapazitätsfaktoren k' für die Paracelsin-Peptide A (+), B (o), C (*) und D (•) von der Alkylkettenlänge n ; k' ist definiert als $(t-t_0)/t_0$ mit t_0 = Retentionszeit von Wasser. Chromatographiebedingungen wie bei Abb. 2, aber mit LiChrospher, Si 100 (Merck), 5 μ m, chemisch modifiziert mit n -Alkyldimethylchlorsilanen, $n=2-20$, als stationären Phasen.

mehr zu und sind mit den an einer C_1 -Phase erhaltenen vergleichbar. Das gleiche Verhalten, allerdings abgeschwächt, wird bei Verwendung binärer Eluentien (Methanol/Wasser 85/15 V/V) beobachtet. Ein weiterer Befund ist, daß die Retentionszeit der Peptide von n zu $(n+1)$ grundsätzlich abnimmt, wenn n eine gerade Zahl ist.

Vergleicht man die Abhängigkeiten der Methyl- $T_{1\rho H}$ -Werte der stationären Phasen und des Kapazitätsfaktors k' des Paracelsin-Peptids A von der Kettenlänge n , so zeigt sich, daß dem Maximum der Retention ein Minimum der Beweglichkeit der n -Alkylkette entspricht. Dies kann mit der Annahme erklärt werden, daß die geringe Beweglichkeit der Alkylkette der C_4 -Phase eine Konformation widerspiegelt (vorzugsweise eine *trans-gauche*-Konformation), die eine maximale sterische Wechselwirkung mit den Paracelsin-Peptiden ermöglicht.

Für das Trennverhalten ist der Vergleich der Paracelsin-Komponenten B und C instruktiv: Der Austausch von Ala gegen Aib in Position 6 und von Leu gegen Val in Position 9 (vgl. Schema 1) führt zu isobaren Peptiden der nominalen Atommasse 1921. Trotzdem sind die k' -Werte von C deutlich größer als die von B. Dies läßt sich damit erklä-

ren, daß die (formale) Entfernung einer CH₂-Gruppe in Position 9 von **B** (Ersatz von Leu durch Val) und ihre Einfügung in Position 6 (Ersatz von Ala gegen Aib (\rightarrow C)) zu einem mit der RP-Phase stärker wechselwirkenden und damit lipophileren Peptid führt. Die Wechselwirkung mit der stationären Phase wird durch die außerordentlich stabile helicale Konformation der Paracelsin-Peptide, die sich aus circular dichroitischen Messungen und temperaturabhängigen ¹³C-NMR-Messungen ergibt^[1], begünstigt. Eine größtenteils α -helicale Struktur wird in Analogie zur Struktur des Paracelsin-Analogons Alamethicin im Kristall angenommen^[16]. Geschützte Homopeptide von Aib haben dagegen 3₁₀-helicale Konformationen^[17–19].

Aus der α -helicalen Projektion^[20] der Paracelsin-Peptide folgt, daß die Aminosäuren in den Positionen 6 und 9 auf derselben Seite des helicalen Rades liegen. Bei einer angenommenen horizontalen Interaktion der Peptid-Helices mit der stationären Phase sind die Alkylseitenketten dieser Aminosäuren direkt auf die relativ starren Alkylketten der C₄-Phasen gerichtet; dies führt zu einer optimalen Wechselwirkung und damit zu maximalen *k'*-Werten der Paracelsin-Peptide an der C₄-Phase.

Eingegangen am 22. September 1988 [Z 2975]

- [1] H. Brückner, H. Graf, M. Bokel, *Experientia* 40 (1984) 1189.
- [2] M. Przybylski, I. Dietrich, I. Manz, H. Brückner, *Biomed. Mass Spectrom.* 11 (1984) 569.
- [3] G. Boheim, W. Hanke, G. Jung, *Biophys. Struct. Mech.* 8 (1983) 181.
- [4] K.-D. Lork, K. K. Unger, J. N. Kinkel, *J. Chromatogr.* 352 (1986) 199.
- [5] M. Gangoda, R. K. Gilpin, B. M. Fung, *J. Magn. Reson.* 74 (1987) 134.
- [6] G. E. Maciel, D. W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7606.
- [7] J. Schäfer, M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. McKay, *Macromolecules* 14 (1981) 275.
- [8] P. Caravetti, J. A. Deli, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5506.
- [9] L. B. Alemany, D. B. Grant, R. J. Pugmire, T. D. Alger, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2133.
- [10] L. B. Alemany, D. B. Grant, R. J. Pugmire, T. D. Alger, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2142.
- [11] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1848.
- [12] R. K. Gilpin, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1465.
- [13] K. Albert, B. Evers, E. Bayer, *J. Magn. Reson.* 62 (1985) 428.
- [14] E. Bayer, A. Paulus, B. Peters, G. Laupp, K. Albert, *J. Chromatogr.* 364 (1986) 25.
- [15] R. A. Houghten, J. M. Ostresh, *Biochromatography* 2 (1986) 80.
- [16] R. O. Fox, F. M. Richards, *Nature (London)* 300 (1982) 325.
- [17] R.-P. Hummel, C. Toniolo, G. Jung, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1180; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1150.
- [18] G. Jung, R.-P. Hummel, K. P. Voges, K. Albert, C. Toniolo in G. R. Marshall (Hrsg.): *Peptides, Chemistry and Biology*, Escam, Leiden 1988, S. 37.
- [19] H. Brückner in W. A. König, W. Voelter (Hrsg.): *Chemistry of Peptides and Proteins*, Vol. 4, Attempto Verlag, Tübingen 1988, im Druck.
- [20] M. Schiffer, A. B. Edmundson, *Biophys. J.* 7 (1967) 1219.

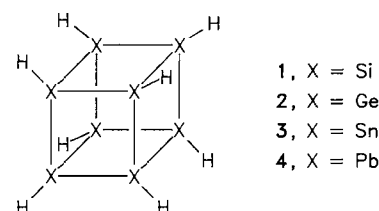
Spannungsarme Cuban-Analoga mit Si-, Ge-, Sn- und Pb-Gerüsten**

Von Shigeru Nagase*

Polyedrische Kohlenstoffverbindungen wie Tetrahedran C₄H₄, Prisman C₆H₆ und Cuban C₈H₈ sind seit langem interessante Syntheseziele in der Organischen Chemie^[1]. Dabei ist Cuban wegen seiner hohen Symmetrie (*O_h*) und seiner hohen Ringspannung besonders faszinierend^[2]. Beträchtliches Interesse wird gegenwärtig auch dem Ersatz

des Kohlenstoffs durch seine schwereren Homologe, z. B. Silicium, entgegengebracht, da man von diesen Verbindungen neuartige physikalische und chemische Eigenschaften erwartet^[3].

Wie wir vor kurzem in einer theoretischen Studie über Persilatetrahedran gezeigt haben^[4], weisen polyedrische Siliciumverbindungen, die nur aus dreigliedrigen Ringen bestehen, eine hohe Ringspannung auf und unterliegen Bindungsdehnungsisomerie^[5,6]. Wenn dagegen die Zahl der miteinander verbundenen viergliedrigen Ringe zunimmt, sind Verbindungen dieser Art deutlich weniger gespannt als ihre Kohlenstoffanaloga^[7]. So ist Persilacuban **1**, bestehend aus sechs viergliedrigen Si-Ringen, sehr viel weniger gespannt als Cuban^[7,8]. Damit in Einklang wurde als erste polyedrische Siliciumverbindung vor kurzem ein Persilacuban-Derivat (**1** mit *t*BuMe₂Si statt H) hergestellt und bezüglich seiner Eigenschaften untersucht^[9].



Wir berichten nun über ab-initio-Berechnungen zur Charakterisierung der Strukturen und Ringspannungen der schweren Cuban-Analoga Pergermacuban **2**, Perstannacuban **3** und Perplumbacuban **4**. Die Strukturen wurden auf dem Hartree-Fock(HF)-Niveau optimiert. Dabei wurde das GAUSSIAN-82-Programm^[10] mit effektiven ab-initio-Rumpfpotentialen^[11] und dem Doppel-Zeta(DZ)-Basissatz^[12], erweitert um einen Satz von sechs Polarisationsfunktionen des d-Typs^[13] für jedes schwere Atom, verwendet.

Tabelle 1 zeigt die nach Optimierung für *O_h*-Symmetrie erhaltenen Bindungslängen von **1–4** zusammen mit deren Ionisationspotentialen. Die Si-Si-, Ge-Ge-, Sn-Sn- und Pb-Pb-Bindungen sind auf dem HF/DZ+d-Niveau nur ca. 0.02–0.04 Å länger als die Bindungen in den viergliedrigen Ringen von Cyclotetrasilan (2.363 Å), Cyclotetragerman (2.508), Cyclotetrastannan (2.867) bzw. Cyclotetraplumban (2.908). Die Bindungslängen in den spannungsfreien Molekülen X₂H₆ wurden im übrigen zu 2.344 (Si), 2.480 (Ge), 2.839 (Sn) und 2.868 Å (Pb) berechnet.

Tabelle 1. Optimierte Bindungsparameter und Ionisationspotentiale *I_p* von Cuban und dessen Homologen **1–4** mit *O_h*-Symmetrie [a].

	C ₈ H ₈ [b]	1	2	3	4
<i>R_{X–X}</i> [Å]	1.559	2.382	2.527	2.887	2.949
<i>R_{X–H}</i> [Å]	1.081	1.477	1.542	1.714	1.744
<i>I_p</i> [eV] [c]	10.4	8.3	7.7	7.1	6.6

[a] Die Gesamtenergien betragen –34.78608 (**1**), –33.85480 (**2**), –30.72293 (**3**) und –31.25989 a.u. (**4**). [b] Die HF/6-31G*-Werte wurden [7] entnommen. Für die Elektronenbeugungswerte von *R_{C–C}* (1.575 Å) und *R_{C–H}* (1.100) siehe A. Almenningen, T. Jonvik, H. D. Martin, T. Urbanek, *J. Mol. Struct.* 128 (1985) 239. [c] Basierend auf dem Koopmans-Theorem.

Die Si-Si-Bindungslänge von 2.382 Å in **1** läßt sich gut mit dem Wert von 2.38–2.45 Å aus der Röntgenstrukturanalyse des kürzlich synthetisierten Derivats Si₈R₈ vergleichen^[9]. Die im Mittel etwas längeren Bindungen und die leicht verzerrte kubische Struktur (\angle SiSiSi = 87–92°) sind höchstwahrscheinlich auf die voluminösen *t*BuMe₂Si-Gruppen zurückzuführen.

[*] Prof. Dr. S. Nagase
Department of Chemistry, Faculty of Education
Yokohama National University, Yokohama 240 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur, Japan, gefördert. Die Berechnungen wurden an Computern des Institute of Molecular Science durchgeführt.