

ren, daß die (formale) Entfernung einer CH_2 -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 circulardichroischen Messungen und temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Messungen ergibt^[11], 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 3_{10} -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 C_4 -Phasen gerichtet; dies führt zu einer optimalen Wechselwirkung und damit zu maximalen k' -Werten der Paracelsin-Peptide an der C_4 -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*, Escom, 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**

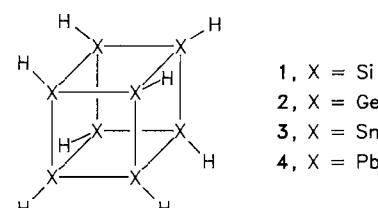
Von Shigeru Nagase*

Polyedrische Kohlenstoffverbindungen wie Tetrahedran C_4H_4 , Prismen C_6H_6 und Cuban C_8H_8 sind seit langem interessante Synthesenziele in der Organischen Chemie^[1]. Dabei ist Cuban wegen seiner hohen Symmetrie (O_h) und seiner hohen Ringspannung besonders faszinierend^[2]. Beiträchtliches Interesse wird gegenwärtig auch dem Ersatz

* 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.

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 $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ 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**, Perstanacuban **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), Cyclotetraستannan (2.867) bzw. Cyclotetraplumban (2.908). Die Bindungslängen in den spannungsfreien Molekülen X_2H_6 wurden im übrigen zu 2.344 (Si), 2.480 (Ge), 2.839 (Sn) und 2.868 Å (Pb) berechnet.

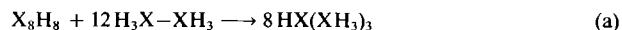
Tabelle 1. Optimierte Bindungsparameter und Ionisationspotentiale I_p von Cuban und dessen Homologen **1-4** mit O_h -Symmetrie [a].

C_8H_8 [b]	1	2	3	4
$R_{\text{X}-\text{X}}$ [Å]	1.559	2.382	2.527	2.887
$R_{\text{X}-\text{H}}$ [Å]	1.081	1.477	1.542	1.714
I_p [eV] [c]	10.4	8.3	7.7	7.1

[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 $R_{\text{C}-\text{C}}$ (1.575 Å) und $R_{\text{C}-\text{H}}$ (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 Si_8R_8 verglichen^[9]: Die im Mittel etwas längeren Bindungen und die leicht verzerrte kubische Struktur ($\angle \text{SiSiSi} = 87\text{--}92^\circ$) sind höchstwahrscheinlich auf die voluminösen $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -Gruppen zurückzuführen.

Tabelle 2 enthält die Spannungsenergien, die aus den homodesmotischen Reaktionen (a) berechnet wurden^[14, 15]. Für **1** stimmt dieser Wert (99.1 kcal mol⁻¹) gut mit unserem früheren HF/6-31G*-Wert von 93.5 kcal mol⁻¹ überein^[7].



1–4

X = Si, Ge, Sn, Pb

Tabelle 2. Spannungsenergien [kcal mol⁻¹] der Cuban- X_8H_8 (O_h), Prismane- X_6H_6 (D_{3d}) und Tetrahedran-Systeme X_4H_4 (T_d), gemäß (a) berechnet.

X	C [a]	Si [b]	Ge	Sn	Pb
X_8H_8	158.6	99.1	86.0	70.1	59.6
X_6H_6	145.3	118.2	109.4	93.8	65.2
X_4H_4	141.4	140.3	140.3	128.2	119.3

[a] Die HF/6-31G*-Werte wurden [7] entnommen. Für die experimentellen Werte 154.7 (C_8H_8) und 140.0 kcal mol⁻¹ (C_4H_4) siehe [21]. [b] Für die HF/6-31G*-Werte 93.5 (1), 113.8 (Si_6H_6) und 140.9 kcal mol⁻¹ (Si_4H_4) siehe [7].

Ein wichtiges Ergebnis ist, daß die Spannungsenergie um weitere 13, 29 bzw. 40 kcal mol⁻¹ gesenkt wird, ersetzt man die Si-Atome in **1** durch die schwereren Ge-, Sn- oder Pb-Atome. So beträgt die Spannungsenergie von **4** lediglich 59.6 kcal mol⁻¹. Dies ist erwähnenswert, da Perplumbacuban somit um ca. 100 kcal mol⁻¹ weniger gespannt ist als Cuban.

Zum Vergleich sind in Tabelle 2 auch die berechneten Spannungsenergien für die Prismane- und Tetrahedran-Systeme angegeben^[16, 17]. Eine sukzessive Abnahme der Spannung mit zunehmender Schwere der Atome kann auch in diesen Systemen beobachtet werden^[18]. Sie ist allerdings im Tetrahedran-System, das nur aus dreigliedrigen Ringen besteht, bemerkenswert niedrig^[19]. Das bedeutet, daß dreigliedrige Si-, Ge-, Sn- und Pb-Ringe in etwa gleichem Maß stärker gespannt sind als ein dreigliedriger Kohlenstoffring, was auch dadurch erhärtet wird, daß die Spannungsenergien von Cyclotrisilan (39.2 kcal mol⁻¹), Cyclotrigerman (39.4), Cyclotristannan (36.6) und Cyclo-triplumban (33.7) größer sind als die von Cyclopropan (28.7 kcal mol⁻¹)^[7].

Die große Abnahme der Ringspannung von Cuban über **1** bis **4** kann mit der Tatsache erklärt werden, daß die Spannungsenergie viergliedriger C-, Si-, Ge-, Sn- und Pb-Ringe erheblich in der Reihenfolge Cyclobutan (26.7 kcal mol⁻¹), Cyclotetrasilan (17.2), Cyclotetragerman (15.2), Cyclotetraстannan (12.2) und Cyclotetraplumban (10.1) abnimmt^[20]. Tatsächlich stimmen diese Werte gut mit den Spannungsenergien pro Ring der Cubane überein:

26.4 (C_8H_8), 16.5 (1), 14.3 (2), 11.7 (3), 9.9 kcal mol⁻¹ (4)

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, sind bei den Si-, Ge-, Sn- und Pb-Verbindungen die Cubane sehr viel weniger gespannt als die Prismane und Tetrahedrane. Dies gilt jedoch nicht für die Kohlenstoffverbindungen, da viergliedrige C-Ringe fast ebenso stark gespannt sind wie dreigliedrige^[7, 21]. Daher ist hier Cuban das am stärksten gespannte System.

Eingegangen am 27. September 1988 [Z 2980]

[1] Für Übersichten siehe A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978; G. Maier, *Angew. Chem. 100* (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309.

[2] Zur ersten Synthese eines disubstituierten Cubans siehe P. E. Eaton, T. W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 962.

- [3] Zur Synthese und Charakterisierung bicyclischer Siliciumverbindungen siehe S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5552; R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* 98 (1986) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 173; H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1316; H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, M. Goto, *Chem. Lett.* 1988, 629.
- [4] S. Nagase, M. Nakano, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1081.
- [5] Zur Dehnung der zentralen Bindung in Persilabicyclo[1.1.0]butan und Persila[1.1.1]propellan siehe P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 99 (1987) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 364; P. von R. Schleyer, R. Janoschek, *ibid.* 99 (1987) 1312 bzw. 26 (1987) 1267; W. W. Schoeller, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4383; T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 896; [8]; zur Bindungsdehnung in Pergermabicyclo[1.1.0]butan siehe S. Nagase, M. Nakano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1077, zu der in Pergerma[1.1.]propellan siehe [6a].
- [6] Zur Verkürzung der zentralen Bindung durch Substituenten siehe a) S. Nagase, T. Kudo, *Organometallics* 7 (1988) 2534; b) S. Nagase, T. Kudo, T. Kurakake, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1063; c) [8a].
- [7] S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 60.
- [8] a) Zur niedrigen Spannungsenergie von Persila[2.2.2]propellan siehe S. Nagase, T. Kudo, *Organometallics* 6 (1987) 2456; b) für Persilabicyclo[2.2.0]hexan siehe S. Nagase, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 54.
- [9] a) H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1083; b) H. Matsumoto, persönliche Mitteilung.
- [10] Programmpaket von J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. DeFrees, K. Rahgavachari, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder und J. A. Pople, Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA.
- [11] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284; die effektiven Rumpfpotentiale von Sn und Pb wurden unter Berücksichtigung der relativistischen Massenzunahme und der Darwin-Effekte berechnet.
- [12] Die DZ-Basisätze wurden durch Kontraktion der beiden inneren primitiven Gauß-Funktionen in den von Wadt und Hay [11] entwickelten (3s3p)-Sätzen erhalten; für den Wasserstoff-Basisatz siehe J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939.
- [13] Die d-Exponenten von 0.262 (Si), 0.246 (Ge), 0.183 (Sn) und 0.164 (Pb) stammen aus S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakaki, H. Tatewaki: *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, New York 1984.
- [14] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *Tetrahedron* 32 (1976) 317.
- [15] Die Gesamtenergien von $H_3X - XH_3$ (D_{3d}) sowie $HX(XH_3)_3$ (C_{2v}) betragen –11.00598 bzw. –20.87696 (Si), –10.74945 bzw. –20.37314 (Ge), –9.92984 bzw. –18.74910 (Sn) und –10.03563 bzw. –18.97280 Hartree (Pb).
- [16] S. Nagase, T. Kudo, unveröffentlicht.
- [17] Für die verglichen mit den HF/6-31G*-Werten in [7] etwas kleineren Spannungsenergien von 96–100 (Si_6H_6) und 134 kcal mol⁻¹ (Si_4H_4), berechnet nach der Methode des lokalen Pseudopotentials, siehe A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *J. Comput. Chem.* 9 (1988) 564; A. F. Sax, J. Kalcher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 809.
- [18] Kürzlich konnte ein stabiles Pergermaprisman-Derivat Ge_6R_6 ($R = CH(SiMe_3)_2$) synthetisiert und seine Struktur röntgenographisch bestimmt werden: A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* 101 (1989) 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 55; die Ge-Ge-Bindungslängen von 2.578–2.585 Å in den beiden Dreiecken ($\triangle GeGe$; $Ge = 60.0\text{--}60.1^\circ$) sowie 2.516–2.526 Å in den vier Vierecken ($\square GeGe$; $Ge = 88.5\text{--}91.4^\circ$) der leicht verzerrten Ge_6R_6 -Struktur sind deutlich größer als die entsprechenden Bindungslängen von 2.502 bzw. 2.507 Å, die für die Stammverbindung Ge_6H_6 mit D_{3d} -Symmetrie auf dem HF/DZ+d-Niveau berechnet wurden [16]. Dies ist vermutlich auf die sperrigen Substituenten R zurückzuführen.
- [19] Wegen der hohen Ringspannung und der verglichen mit C–C-Bindungen beträchtlich schwächeren Pb–Pb-Bindungen ergaben daher auch Berechnungen, daß ein Bindungsdehnungsisomer von Perplumbatetrahedran auf dem HF/DZ+d-Niveau 87.1 kcal mol⁻¹ stabiler ist als das Tetrahedran.
- [20] Die Abnahme der Spannung kann vermutlich der größeren Neigung der schwereren Atome zugeschrieben werden, für die Bindung von Liganden Hybridorbitale mit hohem s- (geringen p-) Anteil zu bilden. Damit bleiben für Bindungen zwischen ihnen Orbitale mit hohem p-Anteil; dies begünstigt 90°-Bindungswinkel mit geringer Spannung in viergliedrigen Ringen, ist jedoch ungünstig für dreigliedrige Ringe mit Bindungswinkel von ca. 60° und führt dort, wie im Text beschrieben, zu einer großen Ringspannung (vergleichen mit Kohlenstoffringen).
- [21] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* 98 (1986) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 312.