

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 circular dichroitischen Messungen und temperaturabhängigen ^{13}C -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 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. Houghton, 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.

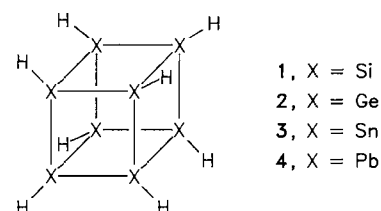
Spannungsarme Cuban-Analoga mit Si-, Ge-, Sn- und Pb-Gerüsten**

Von Shigeru Nagase*

Polyedrische Kohlenstoffverbindungen wie Tetraederan C_4H_4 , Prismen C_6H_6 und Cuban C_8H_8 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 $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ 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**, 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 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
$R_{\text{X-X}}$ [Å]	1.559	2.382	2.527	2.887	2.949
$R_{\text{X-H}}$ [Å]	1.081	1.477	1.542	1.714	1.744
I_p [eV] [c]	10.4	8.3	7.7	7.1	6.6

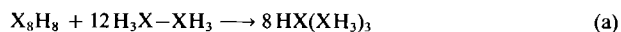
[a] Die Gesamtenergien betragen –34.78608 (**1**), –33.85480 (**2**), –30.72293 (**3**) und –31.25989 a.u. (**4**). [b] Die HF/6-31G*-Werte wurden [7] entnommen. Für die Elektronenbeugungswerte von $R_{\text{C-C}}$ (1.575 Å) und $R_{\text{C-H}}$ (1.100) siehe A. Almenningen, T. Jonvik, H. D. Martin, 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 Si_8R_8 vergleichen^[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.

[*] 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.

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 unsern 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), Prisman- X_6H_6 (D_{3d}) und Tetraeder-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 Prisman- und Tetraeder-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 Tetraeder-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 Cyclotriploban (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)^[7], Cyclotetrasilan (17.2), Cyclotetragerman (15.2), Cyclotetrastannan (12.2) und Cyclotetraploban (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 Tetraedrane. 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[1.1.1]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. Raghavachari, 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 $\text{H}_3\text{X}-\text{XH}_3$ (D_{3d}) sowie $\text{HX}(\text{XH}_3)$ (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_4H_4) und 134 kcal mol⁻¹ (Si_6H_6), 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_4R_6 ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) 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 ($\angle \text{GeGeGe} = 60.0-60.1^\circ$) sowie 2.516-2.526 Å in den vier Vierecken ($\angle \text{GeGeGe} = 88.5-91.4^\circ$) der leicht verzerrten Ge_4R_6 -Struktur sind deutlich größer als die entsprechenden Bindungslängen von 2.502 bzw. 2.507 Å, die für die Stammverbindung Ge_4H_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- (geringem 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 Bindungswinkeln von ca. 60° und führt dort, wie im Text beschrieben, zu einer großen Ringspannung (verglichen mit Kohlenstoffringen).
- [21] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* 98 (1986) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 312.