

- [8] EH-MO-Rechnungen: a) P. Hofmann, M. Hämerle, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 908; b) P. Hofmann, M. Hämerle, G. Unfried, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 769.
- [9] Nach vorläufigen ab-initio-Rechnungen kommt einer gesetzten Chromacyclobuten-Stufe ein flaches Energieminimum zu: J. Möllmann, G. Frenking, K. H. Dötz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Von Wolfram in höheren Oxidationsstufen sind Alkin(alkylierten)-Komplexe bekannt, in denen das Alkin als Vier-Elektronen-Donor fungiert: H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, C12; A. Mayr, K. S. Lee, M. A. Kjelsberg, D. van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6079; A. Mayr, K. S. Lee, B. Kahr, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1730.
- [11] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651.
- [12] a) Kristallographische Daten für **4c** ($C_{20}H_{12}CO_3W$, $M = 516.16$): Triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 9.097(1)$, $b = 9.616(1)$, $c = 10.958(1)$ Å, $\alpha = 95.31(1)$, $\beta = 93.44(1)$, $\gamma = 108.19(1)$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.899$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 65.6$ cm $^{-1}$. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, (Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator, Raumtemperatur); 6248 gemessene Reflexe, davon 3124 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0228$), 2610 mit $F > 3.0\sigma(F_0)$ wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden (Siemens SHELXTL Plus/VMS), Verfeinerung (Siemens SHELXTL Plus/VMS) zu $R = 0.0285$, $R_w = 0.020$ ($w = 1/\sigma^2$), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Lagen, 236 Parameter. Empirische Absorptionskorrektur. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-Vax II durchgeführt. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320423 (**4c**) und CSD-320422 (**5**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten: **3a** (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 354.0$ (C_{Carben}), 94.7, 86.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **4a** (CD_3COCD_3 , 125 MHz, 223 K): $\delta = 336.8$ (C_{Carben}), 80.8, 80.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **3b** (CD_3COCD_3 , 100 MHz, 253 K): $\delta = 346.7$ (C_{Carben}), 94.4, 87.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **4b** (CD_3COCD_3 , 100 MHz, 253 K): $\delta = 326.9$ (C_{Carben}), 87.5, 86.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **3c** (CD_3COCD_3 , 75 MHz): $\delta = 327.6$ (C_{Carben}), 94.8, 87.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$); **4c** (CD_3COCD_3 , 75 MHz): $\delta = 308.9$ (C_{Carben}), 92.5, 88.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$).

Ein organischer Festkörper mit α -Helix-artigen Säulen aus verdreillten monomeren Terpyridin-Derivaten**

Von Chia-Yu Huang, Vince Lynch und Eric V. Anslyn*

Sich selbst organisierende Aggregate aus molekularen Bausteinen^[1] sind unter anderem von Interesse, um Festkörperstrukturen zuverlässig vorauszusagen. Die Selbstorganisation organischer Moleküle zu voraussehbaren Festkörperstrukturen kann zur Herstellung organischer Materialien mit nützlichen optischen oder elektronischen Eigenschaften dienen^[2]. Um diese Selbstorganisation zu erreichen, werden normalerweise zwei Verbindungen verwendet, deren Moleküle komplementäre Erkennungseinheiten aufweisen, wodurch die Kristallisation in Richtung auf das gewünschte Muster gelenkt wird^[3]. Zu diesem Zweck eignen sich Donoren und Acceptor von Wasserstoffbrückenbindungen, da die Ausrichtung der Wasserstoffbrücken vorausgesagt werden kann^[4] und derartige Donoren und Acceptor in Monomereinheiten eingebaut werden können, so daß auch die gezielte Strukturierung von Polymeren möglich ist. Ein Weg zur Synthese kristalliner Materialien mit systematisch variierbaren physikalischen Eigenschaften besteht darin, ein Gerüst mit Wiederholungseinheiten aufzubauen, an das Elektronendonoren oder -acceptoren^[5] oder auch Bausteine

mit guten nichtlinearen optischen Eigenschaften^[6] angebunden werden können. Das α -Helix-Gerüst eines Proteins zu imitieren, ist besonders attraktiv, weil alle Aminosäureseitenketten nach außen zeigen und voraussehbare Positionen einnehmen, die sich wiederholen^[7]. Überdies sind die Wasserstoffbrücken, die die Sekundärstruktur aufbauen, colinear oder zeigen in Richtung auf die Achse der Helix und werden daher von den Seitenketten nicht gestört^[8]. Die α -Helix-Struktur ist ein Säulengerüst mit funktionellen Gruppen (Seitenketten), die aus der Säule herausragen. Abbildung 1 stellt eine solche Säule schematisch dar. Wir beschreiben hier ein kristallines Material, dessen Struktur nach diesem Konzept aufgebaut ist.

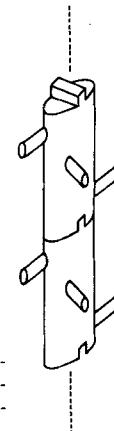
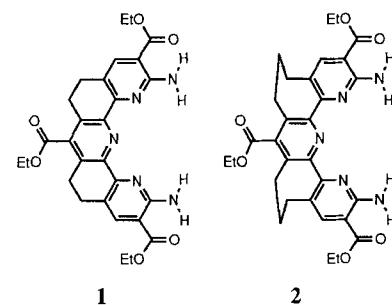


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Säulengerüsts mit Positionen zur Anknüpfung von molekularen Einheiten (Stifte). Das Gerüst wird durch Wechselwirkung von Erkennungseinheiten (Nuten und Zapfen) entlang der Säulenachse aufgebaut.

Wir berichteten kürzlich über die Komplexierung nicht-planarer Gastmoleküle (Kohlenhydrate und Analoga) durch die ebenfalls nicht-planaren Polyaza-Spaltenmoleküle **1** und **2**^[9]. Da **1** und **2** verdrillt sind, vermuteten wir, daß sie im Festkörper Strukturen bilden, die der Darstellung in Abbildung 1 entsprechen. Die Ethylestergruppen würden vom Gerüst nach außen zeigen und Zwei-Zentren-Wasserstoffbrücken die Selbstorganisation induzieren. **2** bildet tatsächlich eine solche Struktur, nicht aber **1**.



In Lösung existieren **1** und **2** als Mischungen von *meso*- sowie (+)- und (-)-Isomeren. Nach Kraftfeldrechnungen^[10] haben die (+)/(-)-Isomere von **2** eine um 2 bis 3 kcal mol $^{-1}$ niedrigere Energie als das *meso*-Isomeren^[11]; für **1** beträgt der Energieunterschied nur ca 1 kcal mol $^{-1}$. Nach den Kraftfeldrechnungen beträgt der Winkel zwischen den peripheren Pyridinen bei den (+)/(-)-Isomeren von **2** etwa 80°, nach der Kristallstrukturanalyse etwa 79.8°^[11]. Für **1** wird der entsprechende Winkel zu 24° berechnet, nach der Kristallstrukturanalyse ist er aber nur 11°; diese Diskrepanz ist wohl eine Folge des Kristallwassers in **1**, das die Torsion der Wirtverbindung verringert, um mehr lineare Wasser-

[*] Prof. Dr. E. V. Anslyn, C.-Y. Huang, V. Lynch
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der National Science Foundation (High Risk Research Program) und von der Welch Foundation gefördert.

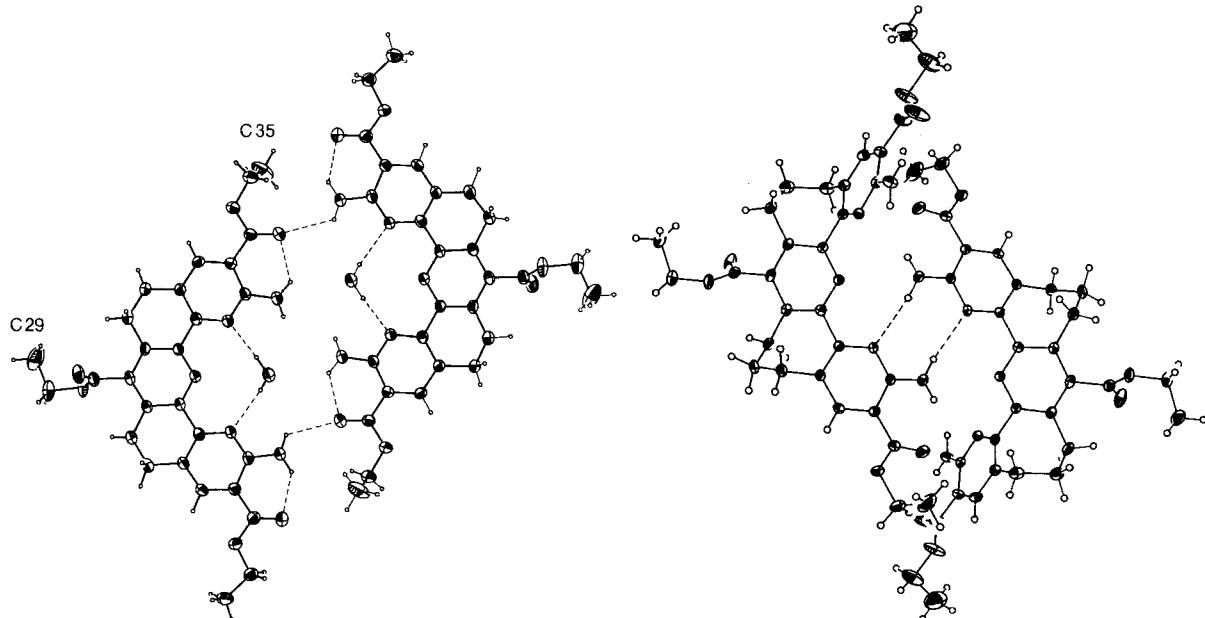


Abb. 2. Links: Dimerenstruktur im Kristall von **1** mit zwei Wassermolekülen. Rechts: Dimerenstruktur im Kristall von **2** mit den beiden intermolekularen Wasserstoffbrücken, die letztendlich die Säulenstruktur verursachen.

stoffbrücken mit dem Wasser bilden zu können (Abb. 2 links). Abbildung 2 zeigt die aus **1** und **2** entstehenden Dimerstrukturen. In beiden liegen die (+)/(−)-Isomere vor. Bei **2** (Abb. 2 rechts) öffnet die Torsion die Struktur und ermöglicht, daß jede der peripheren 2-Aminopyridin-Einheiten über Wasserstoffbrücken mit einer benachbarten Monomereinheit verknüpft wird, wodurch die Struktur versteift wird. Jede Wasserstoffbrücke ist beinahe linear, und der N-N-Abstand beträgt fast 3.0 Å. **1** bildet kein Säulengerüst, sondern schließt ein Wassermolekül zwischen den peripheren 2-Aminopyridinen ein. Das Kalottenmodell von **1** zeigt, daß ein Diederwinkel von nur 24° zwischen den peripheren 2-Aminopyridinen nicht ausreicht, um die Dimerisierung der Monomere zu ermöglichen. Die „Polymerisation“ ist daher aus sterischen Gründen behindert.

Wenn sich das in Abbildung 2 dargestellte Muster der Wasserstoffbrücken regelmäßig wiederholt, führt das bei **2** zu einer Säulenstruktur (Abb. 3). Das schleifenartige Band (Abb. 3 Mitte) zeigt den Verlauf des Gerüsts coplanar mit den drei Pyridinringen jedes Monomers. Die Monomere sind über zwei Wasserstoffbrücken verknüpft, gekennzeichnet als zwei kleine gestrichelte Linien, und die Stifte sind die Ethylestergruppen.

Die große gestrichelte Linie, die das Band in Längsrichtung durchzieht, ist die Säulenachse. Zwei Dimereinheiten sind nötig, um eine bezüglich der Translation äquivalente Position entlang der Säule zu erreichen. Der Abstand (die Ganghöhe der Säule) zwischen äquivalenten Positionen beträgt 10.8 Å, der zwischen den Ebenen der zentralen Pyridinringe 3.74 Å; der Neigungswinkel zwischen den zentralen

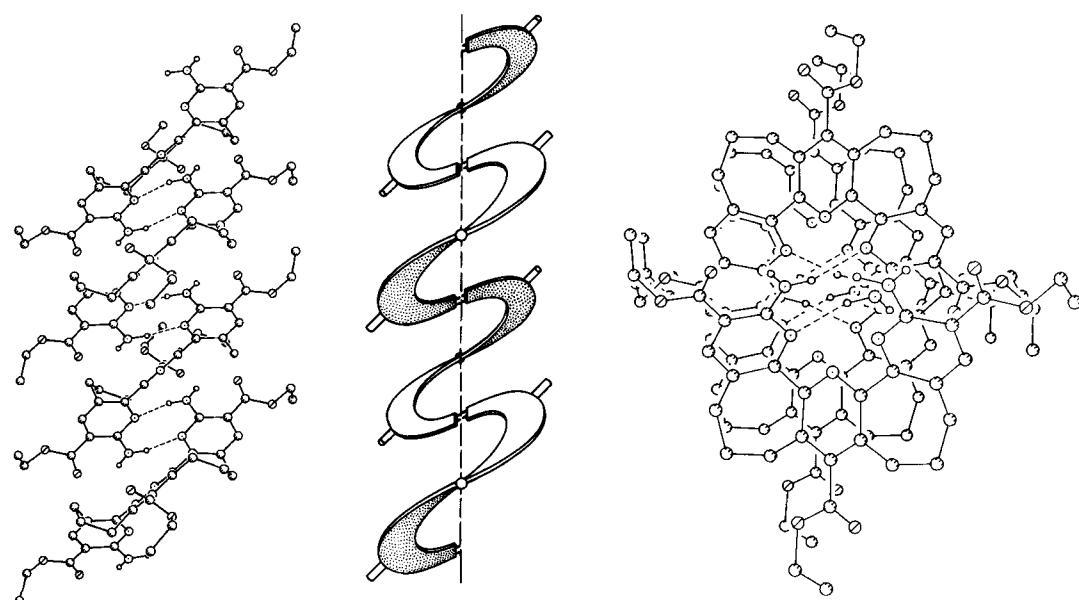


Abb. 3. Links: Vier Monomereinheiten **2** des sich selbst organisierenden Säulengerüsts. Mitte: Schematische Repräsentation der Gerüststruktur. Rechts: Blick auf das Gerüst in Richtung der Längsachse mit den nach innen gerichteten Wasserstoffbrücken, die die Struktur aufbauen, und den nach außen zeigenden Estergruppen.

Pyridinringen und der Säulenachse ist 48.2° , der der peripheren Pyridinringe relativ zur Säulenachse 50° .

Abbildung 3 rechts zeigt das Gerüst längs der Säulenachse. Benachbarte Ethylestergruppen sind im ca. 90° -Rhythmus angeordnet. Es gibt zwei Sorten von Ethylestergruppen: An zwei Seiten des Gerüsts sind sie bei einem Abstand von 5.4 \AA eckiptisch zueinander angeordnet, an den beiden anderen Seiten stehen sie auf Lücke. Der Abstand zwischen den äquivalenten Estergruppen des Gerüsts beträgt 10.8 \AA .

2 bildet also durch Selbstorganisation eine eindimensionale säulenartige Gerüststruktur. Dabei werden die Monomere nicht kovalent verknüpft. Metallkomplexe von Oligopyridin-Liganden sind von Lehn et al. und Constable et al. mit dem Ziel, ein ähnliches Helix-Säulenmuster herzustellen, ausführlich studiert worden^[12]. Wir untersuchen zur Zeit, ob die Struktur beibehalten wird, wenn die Ethylester von **2** derivatisiert werden. Darüber hinaus versuchen wir, enantiomereneine Monomere zu synthetisieren, um dann die Helixbildung zu untersuchen.

Experimentelles

Kristalle von **1** [9] ($C_{28}H_{29}N_5O_6 \cdot H_2O$) wurden aus CH_2Cl_2/CH_3CO_2Et als gelbe Platten gezüchtet. Aus einem Kristall wurde eine lange Nadel von $0.1 \times 0.2 \times 0.9\text{ mm}$ geschnitten. Die Daten wurden mit einem Nicolet-P3-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator und $Mo_K\text{-Strahlung}$ ($\lambda = 0.7107\text{ \AA}$) bei Raumtemperatur aufgenommen. Kristalle von **2** [9] ($C_{30}H_{33}N_5O_6$) wurden aus $CHCl_3/CH_3CO_2Et$ als blaßgelbe Prismen und Nadeln gezüchtet. Der für die Röntgenstrukturanalyse verwendete Kristall war ein Prism mit den ungefähren Dimensionen $0.1 \times 0.2 \times 0.4\text{ mm}$. Die Daten wurden mit einem Nicolet-R3-Diffraktometer mit einer Nicolet-LT-2-Tieftemperatureinrichtung und Graphit-Monochromator mit $Mo_K\text{-Strahlung}$ ($\lambda = 0.7107\text{ \AA}$) bei 173 K aufgenommen. Nach jeweils 96 Reflexen wurden vier Reflexe gemessen, um die Stabilität des Instrumentes und des Kristalls zu kontrollieren. Eine geglättete Kurve der Intensitäten dieser Kontrollreflexe wurde zur Skalierung der Daten verwendet. Die Daten wurden auf Lp-Effekte korrigiert, nicht aber auf Absorption. Datenreduktion und Zerfallskorrektur wurden mit dem SHELXTL-Plus-Softwarepaket durchgeführt [13]. Beide Strukturen wurden durch Direkte Methoden aufgeklärt und mit der Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode [13] mit anisotropen thermischen Parametern für die Nicht-H-Atome verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden aus einer ΔF -Karte erhalten und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Wasserstoffatome an C29 und C35 von **1** (siehe Abb. 2 links) konnten allerdings nicht gut verfeinert werden und wurden in den End-Verfeinerungscyclen idealisiert (C-H 0.96 \AA). Die Funktion $\sum_w (|F_w| - |F_0|)^2$ wurde minimiert, so daß gilt: $w = 1/\sigma(F_0)^2$ und $\sigma(F_0) = \{0.5 kI^{-1/2} [(\sigma(I))^2 + (0.02 I)^2]^{1/2}\}$. Die Intensität I ist $(I_{\text{peak}} - I_{\text{Hintergrund}}) \times$ Scangeschwindigkeit, wobei der Faktor 0.02 die intensiven Reflexe abwertet und die Instabilität des Instrumentes ausgleicht; k ist die Korrektur für Lp-Effekte und Zerfall. $\sigma(I)$ wurde aufgrund von Zählstatistiken geschätzt; $\sigma(I) = (I_{\text{peak}} + I_{\text{Hintergrund}})^{1/2} \times$ Scangeschwindigkeit. Neutralatom-Streufaktoren für Nicht-Wasserstoffatome stammen von Cromer und Mann [14] und die Korrekturen für anomale Dispersion von Cromer und Liberman [15]. Die Streufaktoren für die Wasserstoffatome stammen von Stewart, Davidson und Simpson [16]. Die Werte, aus denen der lineare Absorptionskoeffizient errechnet wurde, stammen aus den Internationalen Tabellen für Röntgen-Kristallographie (1974) [17]. Andere in dieser Arbeit verwendete Computerprogramme sind in [18] zitiert. Alle Abbildungen wurden mit SHELXTL-Plus [13] erzeugt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Eingegangen am 23. März 1992 [Z 5257]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132844-18-9; **1** · H_2O , 143171-57-7; **2**, 138722-49-3.

- [1] F. J. DiSalvo, *Science (Washington D.C.)* **1990**, 247, 608.
- [2] F. L. Carter, *Molecular Electronic Devices II*, Marcel Dekker, New York, 1982; R. W. Murray in *Chemical Sensors and Microinstrumentation* (Hrsg.: D. C. Melchior, R. L. Bassett), *ACS Symp. Ser.* 403, American Chemical Society, Washington DC, 1989, S. 1–19; J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1987; G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, 1989.
- [3] S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vincent, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1283; N. Shimuzu, N. Nishigaki, K. Osaki, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 2309; M. C. Etter, D. A. Adams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479; J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda,

- G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9025; M. Gallant, M. T. P. Viet, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2284; J.-M. Lehn, *Angew. Chem. 1988*, 100, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112; *ibid. 1990*, 102, 1347–1362 bzw. **1990**, 29, 1304–1319; H. C. Haddon, A. A. Lamola, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, 82, 1874–1878.
- [4] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120–126, zit. Lit.; L. Leiserowitz, M. Tuval, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 1230; L. Leiserowitz, A. T. Hagler, *Proc. R. Soc. London A* **1983**, 288, 133.
- [5] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 227; J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. Leung, T. J. Emge, U. Geiser, K. D. Carlson, *ibid.* **1985**, 18, 261.
- [6] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637–651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690–703; P. N. Prasad, B. A. Reinhardt, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 660.
- [7] L. Pauling, R. B. Corey, *Proc. Int. Wool Text. Res. Conf. B* **1955**, 249. Diese Planbarkeit wurde kürzlich genutzt, um einen Ionenkanal zu designen und zu synthetisieren: N. Voyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1818.
- [8] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Cornell, NY, USA, 1960.
- [9] C. Y. Huang, L. A. Cabell, E. V. Anslyn, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7411; C. Y. Huang, L. A. Cabell, V. Lynch, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1900.
- [10] Macromodel Version 2.5, Clark Still, Columbia University.
- [11] Sowohl nach MM2- und OPLSA- als auch nach AMBER-Kraftfeldrechnungen sind die (+)- und (–)-Isomere energetisch günstiger als das meso-Isomer.
- [12] M. M. Harding, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, C. Piguet, J. Siegel, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 594; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1675; J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 2565–2569.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS (Version 4.1), Nicolet XRD, Madison, Wisconsin, USA, 1989.
- [14] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, 24, 321–324.
- [15] D. T. Cromer, D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1891–1898.
- [16] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Phys. Chem.* **1965**, 42, 3175–3187.
- [17] *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV*, Kynoch Press, Birmingham, 1974, S. 55.
- [18] S. M. Gadol, R. E. Davis, *Organometallics* **1982**, 1, 1607–1613.

Pheromone mariner Braunalgen; ein neuer Zweig des Eicosanoidstoffwechsels**

Von Klemens Stratmann, Wilhelm Boland* und Dieter G. Müller

Die Mehrzahl der heute bekannten Signalstoffe aus dem Sexualzyklus mariner Braunalgen (Phaeophyceae) sind acyclische oder cyclische Kohlenwasserstoffe mit den Summenformeln $C_{11}H_{14}$, $C_{11}H_{16}$, $C_{11}H_{18}$ oder $C_{11}H_{14}O^{1, 21}$. Fertile weibliche Gameten der weltweit verbreiteten Braunalge *Ectocarpus siliculosus* sezernieren ein Bouquet von Ectocarpen **A**, Dictyoten **B**, Hormosiren **C** und Finavarren **D**, um die männlichen Geschlechtszellen anzulocken^[3] (Abb. 1). Die beiden maßgeblichen Signalstoffe sind das (+)-(S)-Ectocarpen **A** und das (–)-(1R, 2R)-Hormosiren **C** mit Schwelkenkonzentration im Bereich von 0.1 bis 1 nmol.

(+)-(S)-Ectocarpen **A**, Dictyoten **B** und Finavarren **D** werden auch von terrestrischen Pflanzen produziert. Nach Modelluntersuchungen an der südafrikanischen *Senecio isatideus* (Asteraceae) entstehen sie dort aus den mehrfach ungesättigten C_{12} -Carbonsäuren **4** oder **5** durch oxidative Decarboxylierung^[4, 5] (Schema 1). Wir berichten hier, daß diese Verbindungsklasse in den Meeresalgen nicht, wie bisher vermutet^[4, 5], aus den ungesättigten C_{12} -Vorstufen **4** oder **5** ent-

[*] Prof. Dr. W. Boland, Dipl.-Chem. K. Stratmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, W-7500 Karlsruhe

Prof. Dr. D.G. Müller
Fakultät für Biologie der Universität
Postfach 5560, W-7750 Konstanz

[**] Wir danken Herrn Michael Schöttler für seine Hilfe.