

2–3 maximal sein sollte. Die Darstellung zeigt auch (wie schon von anderen bemerkt<sup>[8]</sup>), daß die in Lösung häufigste Spezies nicht notwendigerweise die ist, die ausfällt. So ist die 2:5-Verbindung hier wahrscheinlich nie die häufigste Spezies. Aus der Auftragung wird auch der Totaleinbau des Makrocyclus in Molybdäncluster bei pH < 3 deutlich.

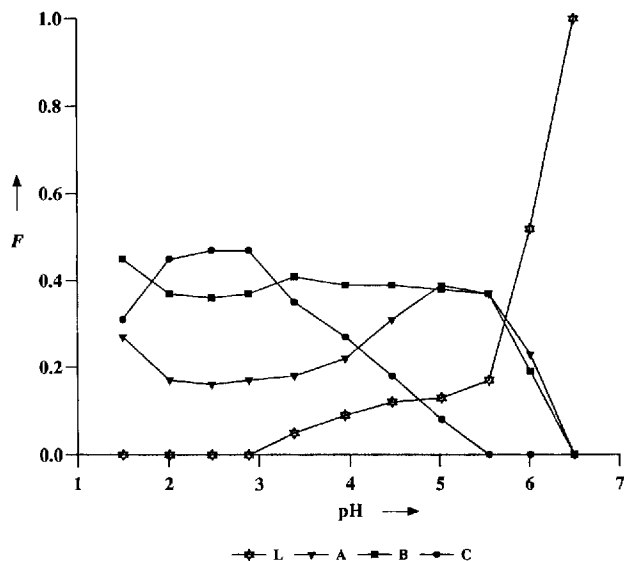


Abb. 3. Aus  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erhaltene Anteile  $F$  der Spezies A, B, C und L für  $L = 2$  bei verschiedenen pH-Werten.  $F$  ergibt sich aus der Beziehung  $F = \text{Integral eines P-Signals} / \text{Gesamtintegral der P-Signale}$ .

Die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem protonierten Stickstoff und dem terminalen MoO-Sauerstoffatom ist integraler Bestandteil dieser Strukturen und das Abknicken des Hetero(makro)cyclus zur Bildung dieser Wasserstoffbrücke kann einen Makrocyclus samt assoziiertem Metall-Ion in engen Kontakt zum MoOP-Käfig bringen. Wir haben analoge Phosphonomolybdate mit Ringen aus N-, S- und O-Donoratomen dargestellt, so daß ein weiterer Bereich an Metall-Ionen von harten Alkalimetallen bis hin zu weichen Thiophilen eingebaut werden könnte. Angesichts des großen Potentials dieser neuartigen Konjugate am Berührungspunkt zweier sich rasch entwickelnder Gebiete versuchen wir, den Bereich der zu verknüpfenden Käfige und Makrocyclen auszudehnen, insbesondere durch Verwendung organischer Solventien.

### Experimentelles

Bis auf die Phosphonigen Säuren, die durch eine modifizierte Moedritzer-Irani-Reaktion [9] synthetisiert wurden, wurden alle Chemikalien von Aldrich bezogen.

$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{B}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (3.00 g, 12.40 mmol) und das Hydrat des Liganden **1** (1.00 g, 5.02 mmol) wurden unter Rühren in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Guanidincarbonat (0.70 g, 3.89 mmol) wurde mit HCl (11.34 M) neutralisiert und tropfenweise unter Rühren zur Lösung gegeben. Der pH wird mit HCl (3 M) auf 3.5 eingestellt. Der sich bildende weiße Niederschlag wird durch Erwärmen der Lösung auf 90 °C wieder gelöst. Durch langsames Abkühlen bildeten sich große farblose Kristalle (Ausbeute: 1.1 g, 35 %); IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 925, 897 [\text{Mo}-\text{O}(\text{terminal})]; 690 [\text{Mo}-\text{O}(\text{verbrückend})]; 1151, 1067, 978 (\text{P}-\text{O}); 1296, 1263 (\text{P}-\text{C})$ ; korrekte Elementaranalyse.

NMR-Titration von Ligand **2** mit dem Molybdat-Anion: Eine Lösung aus  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (0.095 g, 0.39 mmol) und dem Natriumsalz von Ligand **2** (0.054 g, 0.16 mmol) in 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wurde mit HCl (11.34 M) titriert. Für die Volumenvergrößerung während der Titration um 7 % wird keine Korrektur durchgeführt. Die NMR-Spektren der Proben wurden bei regelmäßigen pH-Intervallen aufgenommen [10]. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 2 und eine Auftragung der relativen Signalintensitäten in Abbildung 3 gezeigt. Die entsprechenden Spektren zu Ligand **1**, zum Vergleich in Abbildung 2 gezeigt, wurden analog aus

einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (0.45 g, 1.88 mmol) in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und dem Hydrat von Ligand **1** (0.15 g, 0.75 mmol) erhalten.

Eingegangen am 18. August 1993 [Z 6296]

- [1] a) C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 528; b) *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, **1990**; c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [2] A. Proust, P. Gouzerh, F. Robert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 115.
- [3] a) V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science* **1985**, *228*, 533; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [4]  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{B}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ :  $M_r = 1254.16$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 16.347(5)$ ,  $b = 13.776(5)$ ,  $c = 16.132(5)$  Å,  $\beta = 102.71(4)^\circ$ ,  $V = 3544(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 2.351 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 2464$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 1.92 \text{ mm}^{-1}$ . Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und auf  $F^2$  für alle 3095 unabhängigen Reflexe (mit einem Stoe-Siemens-Diffraktometer ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ) bei 160 K gemessen) verfeinert (mit anisotropen Atomauslenkungsparametern und mit isotropen Wasserstoffatomen):  $R' = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2} = 0.0762$  für alle Daten; konventionelles  $R$  [mit  $F$ -Werten für 2999 Reflexe mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ] = 0.0266; Güte der Anpassung mit  $F^2 = 1.199$  für 272 Parameter. Programme: SHELXTL/PC und SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] a) R. Strandberg, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1973**, *27*, 1004; b) W. Kwak, M. T. Pope, T. F. Scully, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5735; c) J. K. Stalick, C. O. Quicksall, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1577; d) D.-G. Lyxell, R. Strandberg, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1535.
- [6] a) A. Yagasaki, I. Andersson, L. Pettersson, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3926; b) L. Pettersson, I. Andersson, L.-O. Öhman, *ibid.* **1986**, *25*, 4726; c) *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1985**, *39*, 53.
- [7] W. G. Klemperer, C. Schwartz, D. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6941.
- [8] D.-G. Lyxell, R. Strandberg, D. Boström, L. Pettersson, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1991**, *45*, 681.
- [9] K. Moedritzer, R. Irani, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1603.
- [10] Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit einem JEOL-90-FXQ-Spektrometer bei 36.2 MHz protonenkoppelt aufgenommen (externe Referenz: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

## Neue molekulare Gerüste: Bildung helicaler Sekundärstrukturen bei einer Gruppe von Oligoanthranilamiden\*\*

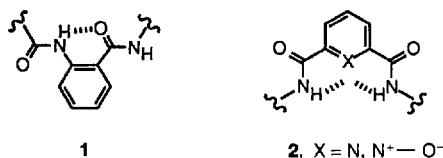
Yoshitomo Hamuro, Steven J. Geib und Andrew D. Hamilton\*

$\alpha$ -Helices und  $\beta$ -Faltblattstrukturen sind die beiden wichtigsten Sekundärstruktureinheiten bei Polypeptiden<sup>[1]</sup>. Sie bilden bei Proteinen das geordnete molekulare Gerüst (scaffold), das die weniger repetitiven katalytischen und Erkennungselemente trägt. Eine entscheidende Rolle für die Stabilisierung von  $\alpha$ -Helices und  $\beta$ -Faltblattstrukturen spielen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen von einer Amidbindung zu anderen entlang der Kette. Bei unseren Arbeiten zur molekularen Erkennung stellten wir uns die Frage, ob ein auf derartigen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen basierender biomimetischer Zugang zum Design neuer Gerüste mit wohldefinierten, kompakten Konformationen möglich ist<sup>[2, 3]</sup>. Hier berichten wir über die einfache Verknüpfung von Anthranilsäureamid-<sup>[4]</sup> mit 2,6-

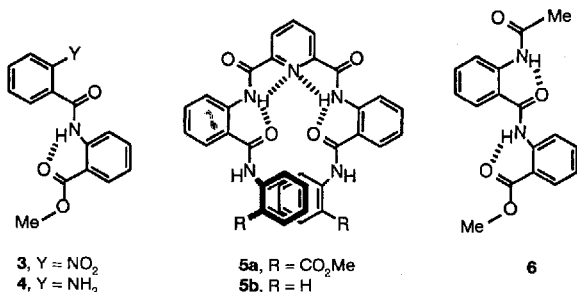
[\*] Prof. A. D. Hamilton, Y. Hamuro, Dr. S. J. Geib  
Department of Chemistry, University of Pittsburgh  
Pittsburgh, PA 15260 (USA)  
Telefax: Int. + 412/624-8552

[\*\*] Wir danken der National Science Foundation (Grant CHE 9213937) für die teilweise Unterstützung dieser Arbeit, der Kureha Chemical Industry für ein Stipendium an Y. H. und Prof. George Newkome für wertvolle Anregungen.

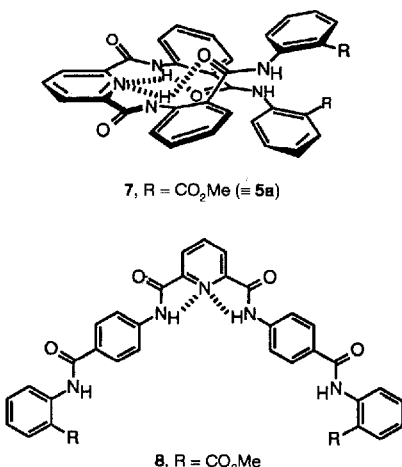
Pyridindicarbonsäureamid-Derivaten (**1** bzw. **2**) zu Molekülen, die helicale Sekundärstrukturen bilden können und teilweise durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komponenten stabilisiert sind<sup>[5]</sup>.



Die Bausteine lassen sich mit einfachen Reaktionen verknüpfen: Die Umsetzung von 2-Nitrobenzoylchlorid mit Anthranilsäuremethylester führte zu **3**, dessen katalytische Hydrierung zum Aminoamid **4**; die Reaktion von **4** mit 2,6-Pyridindicarbonsäuredichlorid ergab schließlich **5a**<sup>[6]</sup>. Unserer Erwartung



nach sollte **5a** [wie durch die beiden Formelbilder **5a** und **7** ( $\equiv$  **5a**) dargestellt] eine helicale Struktur annehmen, in der die terminalen Anthranilamidringe in „face-to-face“-Anordnung vorliegen<sup>[7, 8]</sup>. Eine solche Struktur sollte durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[9]</sup>,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und die bei Benzamiden bekannte Bevorzugung der *trans*-Konformation mit geringer Abweichung von der Planarität stabilisiert sein<sup>[11]</sup>.



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5a** in CDCl<sub>3</sub> weist einige für helicale Strukturen charakteristische Merkmale auf, die in Tabelle 1 zusammen mit den Daten der Modellstrukturen **6** und **8** aufgeführt sind. Die starke Tieffeldverschiebung des Signals des Pyridindicarbonsäureamid-Wasserstoffatoms NH<sub>a</sub> in **5a** im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen für **6** und **8** spricht für gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Pyridin-

Tabelle 1. Ausgewählte <sup>1</sup>H-NMR-chemische Verschiebungen [ $\delta$ -Werte] der Oligoanthranilamide **5a**, **6**, **8** und **9** in CDCl<sub>3</sub> (alle Spektren wurden bei Konzentrationen von 2 mM aufgenommen, für **8** wurde Sättigung bereits bei <1 mM erreicht). Ph<sub>a</sub> und NH<sub>a</sub> beziehen sich auf die dem Pyridin, Ph<sub>b</sub> und NH<sub>b</sub> auf die dem terminalen Anthranilamid benachbarten Gruppen.

Verb.	NH <sub>a</sub>	NH <sub>b</sub>	Ph <sub>a</sub> 6H	Ph <sub>a</sub> 5H	Ph <sub>a</sub> 4H	Ph <sub>b</sub> 3H	Ph <sub>b</sub> 6H	Ph <sub>b</sub> 5H	Ph <sub>b</sub> 4H	Ph <sub>b</sub> 3H
<b>5a</b>	13.08	11.60	7.58	7.22	7.63	8.88	7.90	6.89	6.70	8.50
<b>6</b>	11.17	12.05	7.87	7.24	7.54	8.67	8.11	7.18	7.64	8.78
<b>8</b>	9.72	12.12	8.18	8.18	8.00	8.00	8.11	7.14	7.63	8.95
<b>9</b>	13.80	11.78	7.86	7.35	7.58	8.60	7.91	6.92	7.27	8.88

stickstoffatom und den Carbonylsauerstoffatomen als Acceptor. Im Gegensatz dazu sind sowohl das NH<sub>b</sub>-Signal als auch die Signale der Protonen in 6-, 5-, 4- und 3-Stellung der terminalen Anthranilamideinheiten im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **6** hochfeldverschoben ( $\Delta\delta = 0.45, 0.21, 0.29, 0.94$  und  $0.28$ ), was auf ihre Position oberhalb des Ringstromfeldes der gegenüberliegenden Anthranilamideinheit in der helicalen Konformation (siehe **5a/7**) zurückzuführen ist<sup>[12]</sup>. Ein weiteres Indiz für die Rolle der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen für die Stabilisierung dieser Konformation liefert die Temperaturabhängigkeit der NH-Amidresonanzen in 20% [D<sub>6</sub>]DMSO/CDCl<sub>3</sub> (DMSO = Dimethylsulfoxid). Sowohl das NH<sub>a</sub>- als auch das NH<sub>b</sub>-Signal ist nur wenig temperaturabhängig ( $3.0 \times 10^{-3}$  bzw.  $1.5 \times 10^{-3}$  ppm K<sup>−1</sup>), wie für intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen von Amid-NH-Gruppen in polaren Lösungsmitteln zu erwarten ist<sup>[13]</sup>. Im Vergleich dazu zeigt das Signal des Anilidprotons in **5b**, das keine Wasserstoffbrückenbindung bilden kann, eine starke Hochfeldverschiebung mit steigender Temperatur ( $7.1 \times 10^{-3}$  ppm K<sup>−1</sup>), wohingegen die NH<sub>a</sub>-Resonanz auch hier nur eine geringe Verschiebung ( $2.1 \times 10^{-3}$  ppm K<sup>−1</sup>) erfährt.

Das Tetraamid **5a** behält im festen Zustand seine helicale Konformation. Die Röntgenstrukturanalyse von **5a** (Kristalle aus CHCl<sub>3</sub>/Hexan) belegt eine durch sechs intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte, charakteristische helicale Anordnung der fünf Ringe (Abb. 1; NH<sub>a</sub>...N, 2.20 und 2.22 Å<sup>[9]</sup>; NH<sub>a</sub>...O, 2.00 und 1.62 Å; NH<sub>b</sub>...OC, 1.64 und 1.67 Å). Die Helix hat eine geringe Ganghöhe mit engem Kontakt der terminalen Anthranilamidringe und einem Abstand von Ph<sub>b</sub>C2 zu Ph<sub>b</sub>C2' von nur 3.69 Å. Daher liegt Ph<sub>b</sub>4H oberhalb des ersten Anthranilamidrings (Ph<sub>a</sub>), was die deutliche Hochfeldverschiebung seines <sup>1</sup>H-NMR-Signals in Lösung erklären würde (Tabelle 1)<sup>[14]</sup>. In Abbildung 1 ist die rechtshändige Helix dargestellt, jedoch liegen in der Elementarzelle des racemischen Kristalls sowohl die rechts- als auch die linkshändige Form vor.

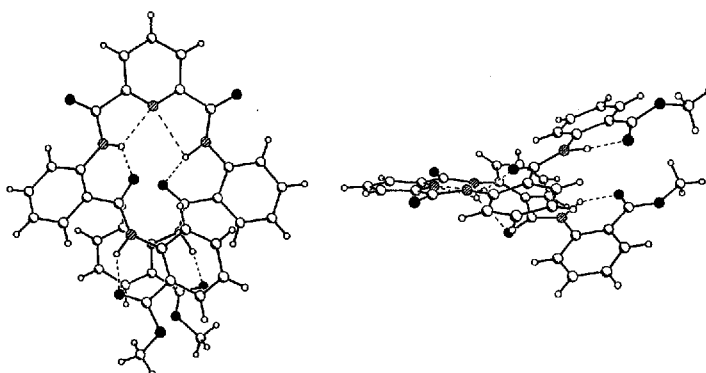
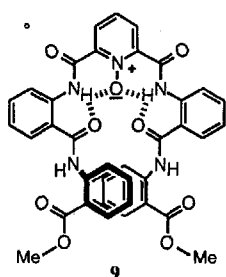


Abb. 1. Struktur des helicalen Oligoanthranilamids **5a** im Kristall; links: Aufsicht, rechts: Seitenansicht.

Durch Umwandlung des Pyridindicarbonsäureamids **5a** in das entsprechende Pyridin-*N*-oxid-Derivat **9** läßt sich die Sekundärstruktur gezielt verändern<sup>[15]</sup>. Starke, in einem Sechsring angeordnete intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im Windungsbereich führen zur Aufweitung der Helix. Die Röntgenstrukturanalyse von **9** (Abb. 2) belegt die Erhaltung des Wasserstoffbrückenbindungssystems trotz der geänderten Bausteine der Helix. Zwei kurze ( $\text{NH}_a \cdots \text{ON}$ , beide 1.83 Å) und zwei lange ( $\text{NH}_a \cdots \text{OC}$ , beide 2.13 Å) Wasserstoffbrückenbindungen erzwingen die helicale Konformation



im Windungsbereich des Systems mit zwei zusätzlichen Wechselwirkungen ( $\text{NH}_b \cdots \text{OC}$ , beide 1.81 Å) im Bereich der terminalen Ringe. Jedoch führt der erhöhte Raumbedarf der Pyridin-*N*-oxideinheit (im Vergleich zur einfachen Pyridineinheit in **5a**) zu einem größeren Abstand der beiden Anthranilamidringe voneinander (Abstand von  $\text{Ph}_b\text{C}2$  zu  $\text{Ph}_b\text{C}2'$  9.24 Å in **9**) und einer größeren Ganghöhe der Helix<sup>[14]</sup>. Die aufgeweitete helicale Struktur von **9** spiegelt sich auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , Tabelle 1) mit starken Tieffeldverschiebungen der  $\text{NH}_a$ - und  $\text{NH}_b$ -Resonanzen wegen der starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen analog zu **5a** wider. Der reduzierte Ringstromeffekt führt jedoch zu deutlich kleineren Hochfeldverschiebungen der  $\text{Ph}_b\text{H}$ - und  $\text{Ph}_b\text{H}$ -Signale.

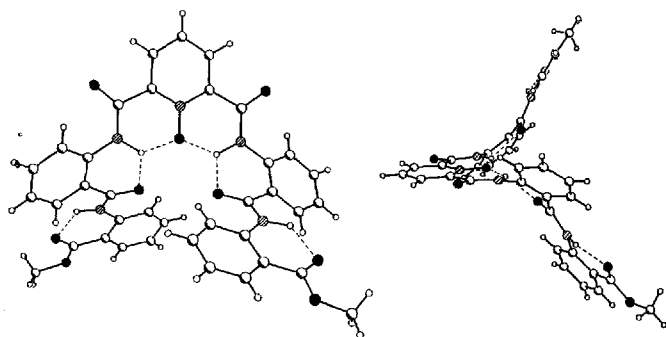


Abb. 2. Struktur von **9** im Kristall; links: Aufsicht, rechts: Seitenansicht.

Eine überraschend einfache Reihe von Bausteinen auf der Basis von Anthranilsäure läßt sich also zum Aufbau helicaler, durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierter Sekundärstrukturen im Festkörper und in Lösung einsetzen. Die geplante Herstellung expandierter und substituierter Versionen dieser molekularen Gerüste (scaffolds) soll die breite Anwendbarkeit dieses Prinzips aufzeigen.

Eingegangen am 24. August 1993 [Z 6312]

- [1] C. Brandon, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*, Garland, New York, 1991.
- [2] Eine Reihe neuer Polypeptid-artiger Strukturen auf Basis vinyloger Aminosäuren wurde kürzlich beschrieben: M. Hagihara, N. J. Anthony, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6568–6570.
- [3] Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen wurden in neuerer Zeit zur Steuerung der Struktur von Oligoharnstoffgerüsten eingesetzt. Vgl. J. S. Nowick, N. A. Powell, E. J. Martinez, E. M. Smith, G. Noronha, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3763–3765. Bisacylguanidinium-Rezeptoren: vgl. R. P. Dixon, S. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 365–367.
- [4] M. Feigl, G. Lugert, J. Manero, M. Bremer, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1109–1116; *ibid.* **1990**, *45*, 258–266.

- [5] Eine neuere Diskussion der Rolle intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen bei einer Reihe einfacher Diamide findet sich in: G. P. Dado, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4228–4245.
- [6] Mit einer ähnlichen Methode wurden auch cyclische Anthranilamid-Oligomere hergestellt: a) A. Hoorfar, W. D. Ollis, J. F. Stoddart, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4211–4214; b) M. Feigl, G. Lugert, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 1089–1092.
- [7] Helicale Strukturen, die durch Metall-Templateffekte stabilisiert werden: E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490; U. Koert, M. M. Harding, J. M. Lehn, *Nature* **1990**, *346*, 339; C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1154; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1675; D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 430.
- [8] Helicale Moleküle, die durch kovalente Wechselwirkungen stabilisiert werden, finden sich z.B. in: K. Deshayes, R. D. Broene, I. Chao, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6787, zit. Lit.; R. Fritsch, E. Hartmann, D. Andert, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 849; D. Gange, P. Magnus, L. Bass, E. V. Arnold, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2134.
- [9] Die einen Fünfring bildenden intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des einfachen 2,6-Pyridindicarbonsäureamids sollten wegen der reduzierten Basizität des Pyridins schwach sein<sup>[10]</sup>. Dennoch sollte die in **5a** gezeigte Konformation bevorzugt sein, da die alternativen (nahezu planaren) Konformationen mit 180° Rotation um eine oder beide Pyridin-CO-Bindungen wegen der elektrostatischen Abstoßung zwischen Pyridinstickstoff- und Carbonylsauerstoffatom destabilisiert sein sollten.
- [10] G. R. Newkome, F. Fronczek, D. K. Kohli, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 2114; E. Weber, G. R. Newkome, F. Fronczek, S. Franken, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, *6*, 1.
- [11] Beispielsweise: F. Garcia-Tellado, S. Goswami, S. K. Chang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7393; S. Harkema, R. J. Gaymans, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3609.
- [12] Wiederholte Versuche, die Helixbildung in Lösung durch Zugabe chiraler Shift-Reagenzien nachzuweisen, blieben selbst bei tiefer Temperatur, vermutlich wegen des raschen Austauschs zwischen rechts- und linkshändiger Helixform, erfolglos.
- [13] H. Kessler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 509–520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 512–523.
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] U. Rychlewski, M. Gdaniec, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3555–3558; B. Brzezinski, G. Zundel, R. Krämer, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 395–400.

## Ein Stannandiyl mit Zinn-Kohlenstoff-Mehrfachbindung\*\*

Hansjörg Grützmacher\*, Werner Deck, Hans Pritzkow und Michael Sander

Professor Wolfgang Sundermeyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Nach einem Modell von Trinquier und Malrieu können die Strukturen der Verbindungen  $\text{R}_2\text{X}=\text{YR}_2$  mit dem Singulett-Triplett-Anregungsenergien  $\Delta E_{(\text{S} \rightarrow \text{T})}$  von Diylen  $\text{R}_2\text{X}$ : korreliert werden ( $\text{X}, \text{Y} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )<sup>[1]</sup>. Wenn die Beziehung  $\Sigma \Delta E_{(\text{S} \rightarrow \text{T})} < \frac{1}{2} E_{\sigma + \pi}$  erfüllt ist ( $E_{\sigma + \pi}$  = Gesamtbindungsenergie), werden „klassische“ planare Molekülstrukturen wie in Ethylen gebildet ( $\Sigma \Delta E_{(\text{S} \rightarrow \text{T})} \approx -20 \text{ kcal mol}^{-1}$ ;  $\frac{1}{2} E_{\sigma + \pi} = 86.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Gilt dagegen  $\Sigma \Delta E_{(\text{S} \rightarrow \text{T})} > \frac{1}{2} E_{\sigma + \pi}$ , werden „nichtklassische“ Doppelbindungssysteme mit zueinander be-

[\*] Prof. Dr. H. Grützmacher, Dr. W. Deck  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. +761/203-5987

Dr. H. Pritzkow, Dipl.-Chem. M. Sander  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.