

wurde anhand des Abbaus eines Valinomycin-induzierten  $K^+$ -Diffusionspotentials<sup>[10, 11]</sup> verfolgt und mit Chlortetracyclin(CTC)- $Ca^{2+}$ -Assays<sup>[12]</sup> untersucht<sup>[13]</sup>. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß das Dimer 1 bevorzugt  $Na^+$ - und das Trimer 2 bevorzugt  $K^+$ -Ionen transportiert, während das Tetramer 3 für beide Ionenarten vernachlässigbare Transporteigenschaften aufweist. Wie aus dem CTC-Assay hervorgeht, konnte keine dieser drei Verbindungen  $Ca^{2+}$ -Ionen durch die Lipiddoppelschicht transportieren. Die Makrocyclen führen nicht zur Freisetzung von eingelagertem Carboxyfluorescein, was darauf hinweist, daß die Ionenbewegung durch die Lipiddoppelschicht nicht auf der Bildung von großen Poren oder auf einer detergensähnlichen Wirkungsweise beruht<sup>[13]</sup>, sondern auf einen Carrier-Mechanismus, ähnlich dem mit Valinomycin<sup>[14]</sup>, zurückzuführen ist.

Die cyclischen Cystinpeptide 1–4 gehören zu einer neuen Klasse cyclischer, Adamantan enthaltender Peptide, die  $Na^+$ - und  $K^+$ -Ionen durch Modellmembranen transportieren können. Diese Fähigkeit sowie ihre sehr einfache und kurze Synthese sollte ein Anreiz für das Design weiterer Verbindungen dieses Typs sein.

### Experimentelles

Eine Lösung von frisch hergestelltem 1,3-Adamantandicarbonsäuredichlorid (2 mmol) in 100 mL wasserfreiem  $CH_2Cl_2$  wurde bei 0°C in 0.5 h zu einer gut gerührten Lösung von L-Cystindimethylesterhydrochlorid (2 mmol) und Triethylamin (9 mmol) in 150 mL wasserfreiem  $CH_2Cl_2$  getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 4–6 h bei Raumtemperatur gerührt (dünnstichchromatographische Kontrolle) und anschließend durch Waschen mit eiskalter 2 N  $H_2SO_4$ , Wasser und 5proz.  $NaHCO_3$ -Lösung (je ca. 20 mL) und Trocknen der organischen Phase über wasserfreiem  $MgSO_4$  aufgearbeitet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene Rückstand wurde an Kieselgel mit Ethylacetat/Benzol (80/20) chromatographiert und gab die Makrocyclen 1 (55%), 2 (15%), 3 (12%) und 4 (2%) sowie ein lineares Adm-Cyst-Polymer in geringen Mengen (ca. 5%).

Eingegangen am 2. November 1995,  
veränderte Fassung am 12. Februar 1996 [Z 8522]

**Stichworte:** Adamantane · Cyclopeptide · Ionentransport

- [11] L. M. Loew, I. Rosenberg, M. Bridge, C. Gitter, *Biochemistry* **1983**, 22, 837–844; L. M. Loew, L. Benson, P. Lazarovici, I. Rosenberg, *ibid.* **1985**, 24, 2101–2104; Y. Shai, D. Bach, A. Yanovsky, *J. Biol. Chem.* **1990**, 265, 20202–20209; S. M. Glaser, M. G. Cumsy, *ibid.* **1990**, 265, 8808–8816; D. Roise, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, 89, 608–612; R. M. Epand, Y. Shai, J. P. Segrest, G. M. Anantharamaiah, *Biopolymers* **1995**, 37, 319–338.
- [12] R. Nagaraj, M. K. Mathew, P. Balaram, *FEBS Lett.* **1980**, 121, 365–368.
- [13] Der Ionentransport durch Membranen kann nach dem Carrier- oder dem Kanalmechanismus stattfinden. Diese beiden Mechanismen sind fluoreszenzspektroskopisch anhand der Freisetzung von Carboxyfluorescein (CF), das in Lipidvesikel eingelagert ist, leicht zu unterscheiden. In Gegenwart eines Kanalbildners gelangt das eingelagerte CF durch die gebildeten großen Poren in den Membranen aus den Vesikeln in das umgebende Medium, so daß mit der Verdünnung die Fluoreszenzintensität plötzlich ansteigt. Dagegen diffundieren Trägermoleküle durch den hydrophoben Bereich der Membran und führen nicht zum Austritt von CF, so daß keine Fluoreszenzänderung festzustellen ist. Im vorliegenden Fall läßt das Fehlen einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität in Gegenwart der Makrocyclen 1–3 darauf schließen, daß eingelagertes CF nicht freigesetzt wird und der Ionentransport wie mit Valinomycin nach einem Carrier-Mechanismus verläuft.
- [14] L. A. R. Pioda, V. Stankova, W. Simon, *Anal. Lett.* **1969**, 2, 665; H. B. Jenny, C. Riess, D. Ammann, B. Mayyar, R. Asper, W. Simon, *Mikrochim. Acta* **1980** (2), 309.
- [15] Weitere Einzelheiten hierzu können beim Autor angefordert werden.

## Molekulare Pinzetten als synthetische Rezeptoren in der Wirt-Gast-Chemie: Einschluß von Cyclohexan und Selbstorganisation von aliphatischen Seitenketten\*\*

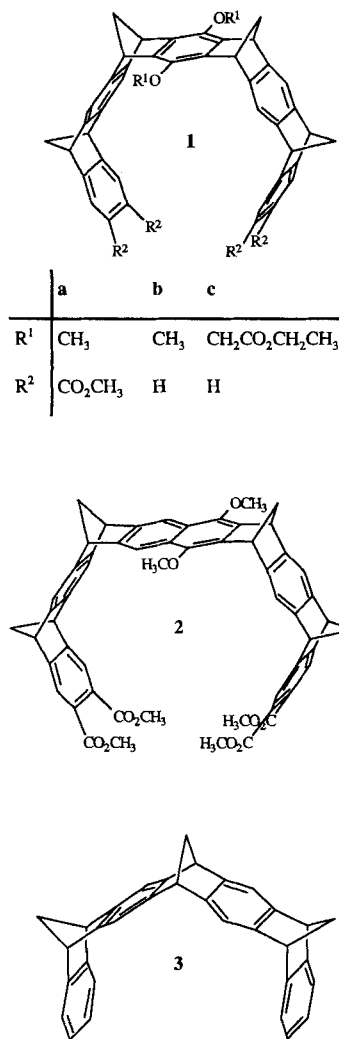
Frank-Gerrit Klärner\*, Johannes Benkhoff,  
Roland Boese, Ulrich Burkert, Markus Kamieth  
und Ulf Naatz

Einfache synthetische Rezeptoren mit molekularen Nischen oder Hohlräumen dienen als Modelle für weitaus kompliziertere biologische Systeme<sup>[1]</sup>, wie sie beispielsweise bei der Proteinfaltung der molekularen Erkennung von Substraten bei enzymatischen Prozessen eine Rolle spielen. Das Studium derartiger Rezeptoren soll Aufschluß über die Stabilität und Struktur der Rezeptor-Substrat-Komplexe und die dafür maßgeblichen nichtkovalenten Wechselwirkungen geben. Außer der häufig dominierenden Wasserstoffbrückenbindung<sup>[1c–h]</sup> und dem in wäßrigem Medium wichtigen hydrophoben Effekt<sup>[1d, 2a]</sup> scheint die Aren-Aren-Wechselwirkung<sup>[2]</sup> von Bedeutung zu sein. Wir berichten hier über Synthesen und einige supramolekulare Eigenschaften (Komplexbildung und Selbstorganisation) der neuartigen molekularen Pinzetten<sup>[3]</sup> 1a–c, 2 und 3, die infolge ihrer rigiden Bandstrukturen ausgezeichnet zur Komplexbildung mit aromatischen Gästen über multiple attraktive Aren-Aren-Wechselwirkungen präorganisiert sein sollten. Außerdem sollten energetisch wenig aufwendige Bindungswinkeldeformatio-

\* Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dr. J. Benkhoff, Dipl.-Chem. U. Burkert, Dipl.-Chem. M. Kamieth, Dipl.-Chem. U. Naatz  
Institut für Organische Chemie der Universität-Gesamthochschule D-45117 Essen  
Telefax: Int. + 2 01/1 83 30 82  
E-mail: klaerner@oc1.orgchem.uni-essen.de  
Prof. Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn H. Bandmann danken wir für die Durchführung der NMR-Experimente, Herrn D. Bläser für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

- [1] A. Grove, M. Mutter, J. E. Rivier, M. Montal, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5919–5924.
- [2] J. Rizo, L. M. Gierasch, *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, 61, 387–418, zit. Lit.
- [3] Y. A. Ovchinnikov, V. Yivanov, A. M. Shkrob, *Membrane Active Complexes*, Elsevier, Amsterdam, **1974**; B. C. Pressman, *Annu. Rev. Biochem.* **1976**, 45, 501; T. J. Marrone, K. M. Merz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7542–7549.
- [4] M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, 366, 324–327; M. R. Ghadiri, J. R. Granja, L. K. Buehler, *ibid.* **1994**, 369, 301–304; N. Khazanovich, J. R. Granja, D. E. McRee, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6011–6012; M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, R. K. Chadha, D. E. McRee, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 76–78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 93–95; K. Kobayashi, J. R. Granja, M. R. Ghadiri, *ibid.* **1995**, 107, 79–81 bzw. **1995**, 34, 97–98.
- [5] A. C. Bach, II, C. J. Eyermann, J. D. Gross, M. J. Bower, R. L. Harlow, P. C. Weber, W. F. DeGrado, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3207–3219; S. Jackson, W. F. DeGrado, A. Dwivedi, A. Parthasarathy, A. Hig, J. Krywko, A. Rockwell, J. Markwalder, G. Wells, R. Wexler, S. Mousa, R. Harlow, *ibid.* **1994**, 116, 3220–3230.
- [6] S. Ranganathan, N. Jayaraman, R. Roy, K. P. Madhusudanan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7801–7804.
- [7] Die 1,3-Adamantandieleinheit erschien als niedermolekularer Baustein besonders attraktiv, da sie als eine starre lipophile Komponente im Ring zur Fixierung des Makrocyclen in Membranen dienen kann.
- [8] Interessanterweise zeigte sich bei Versuchen zur Dotierung der cyclischen Peptide 1–3 mit Alkalimetall-Ionen M im FAB-Massenspektrum eine starke Tendenz zur Aufnahme. Die Intensität der Signale von  $(1+M)^+$  und von  $(2+M)^+$  nahm in der Reihe  $Li^+ > Rb^+ > Cs^+ > K^+ > Na^+$  ab, die des Signals von  $(3+M)^+$  in der Reihe  $Rb^+ > Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ .
- [9] Modelle der Makrocyclen 1, 2 und 3 wurden mit dem Biosym-Programm, Version 2.3.5, auf einer Silicon-Graphics-IRIS-Crimson-Elan-Work-Station berechnet. Die Energieminimierung wurde mit den INSIGHT- und DISCOVER-Programmpaketten (Biosym Technologies, San Diego, CA) unter Verwendung des Consistent-valence-Kraftfelds durchgeführt.
- [10] P. J. Sims, A. S. Waggoner, C. H. Wang, J. F. Hoffman, *Biochemistry* **1974**, 13, 3315–3330.

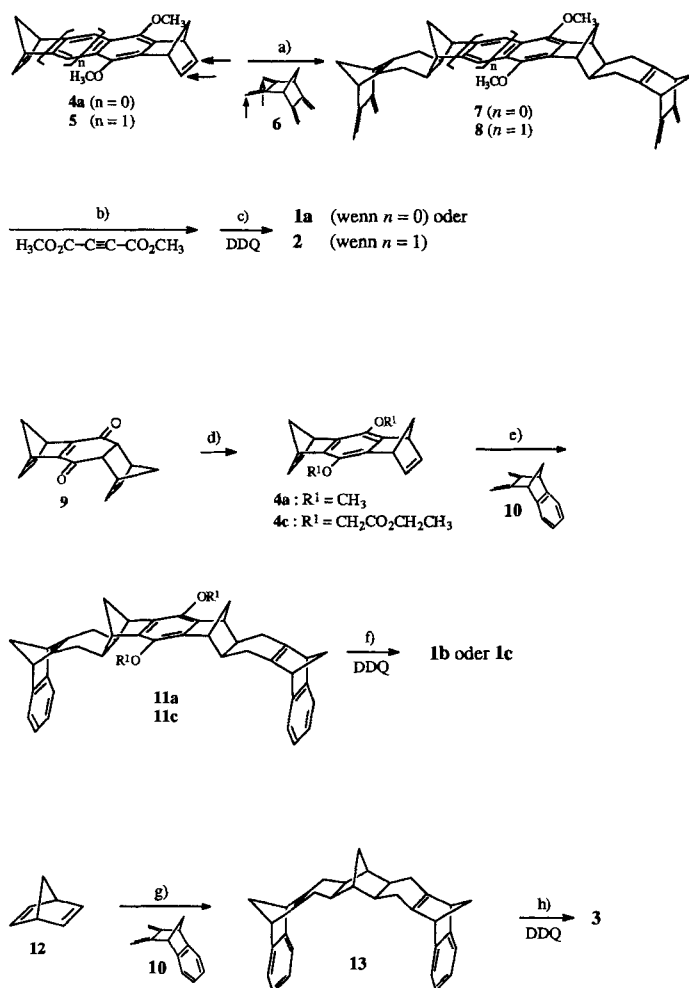


bzw. **2**, die sich durch Esterhydrolyse mit Natronlauge in die wasserlöslichen Natriumsalze der entsprechenden Carbonsäuren überführen lassen<sup>[8]</sup>. Ausgehend von den Bisdienophilen **4a**, **4c** und **12** gelangt man mit dem Dien **10** bereits nur in jeweils zwei Schritten zu **1b**, **1c** und **3**. Die hohe Stereoselektivität der Diels-Alder-Addition des Diens **10** an Norbornadien **12** war überraschend, da **12** nicht vollständig *exo*-selektiv reagiert<sup>[9]</sup> und zum Beispiel mit 5,6-Bismethylenborn-2-en als Dien bei 140 °C ein (60:40)-Gemisch aus *syn*- und *anti*-Addukt<sup>[10]</sup> ergibt. Der schalenförmige Aufbau von **1a**, **1c** und **2** wird aus den später diskutierten Kristallstrukturanalysen deutlich.

Erste <sup>1</sup>H-NMR-Versuche (300 MHz CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) zeigten, daß **1a** und **2** als „Wirt“ zum Beispiel mit Terephthalsäuredinitril oder *p*-Benzochinon als Gäste Komplexe bilden. Die nach Zugabe von **1a** oder **2** (*c* = 0.09 bzw. 0.08 M) beobachtete Hochfeldverschiebung des <sup>1</sup>H-NMR Signals von Terephthalsäuredinitril (*c* = 0.02 M,  $\delta$  = 7.78 → 7.38 bzw. 7.34,  $\Delta\delta$  = 0.40 bzw. 0.44) und *p*-Benzochinon (*c* = 0.02 M,  $\delta$  = 6.79 → 6.64  $\Delta\delta$  = 0.15 mit **2**) weist darauf hin, daß sich die Wasserstoffatome der Gastmoleküle jeweils im Anisotropiekegel der Wirt-Areneinheiten befinden<sup>[11]</sup>. Dagegen führten Kontrollversuche nach Zugabe der Wirtfragmente **4a** und **5a** zu keiner Veränderung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Terephthalsäuredinitril oder *p*-Benzochinon. Überraschung bereitete die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) der aus einem (2:1)-Gemisch von Cyclohexan und Essigsäureethylester in Form farbloser rhom-

nen diesen molekularen Pinzetten eine gewisse Flexibilität verleihen, die in einer Expansion oder Kompression der beiden „Seitenarme“ besteht, ähnlich wie sie vom Vorbild der mechanischen Pinzette bekannt ist. Damit sollten sie sich bei ihrer Funktion als Rezeptoren in gewissem Umfang an die räumliche Struktur des Substrats anpassen können.

Die Schlüsselschritte der in Schema 1 gezeigten Synthesen von **1a–c**, **2** und **3** sind repetitive Diels-Alder-Reaktionen<sup>[4]</sup>, die hier ausnahmslos stereospezifisch verlaufen<sup>[5]</sup>, und zwar *exo* bezüglich der Bisdienophile **4a**<sup>[4b]</sup>, **4c**, **5**<sup>[4b]</sup> und **12** und von der *endo*-Seite des Bisdien **6**<sup>[6]</sup> oder des Diens **10**<sup>[7]</sup>. Weitere Diels-Alder-Reaktionen der resultierenden Bisdien **7** und **8** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester liefern nach oxidativer DDQ-Dehydrierung (DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon) die gewünschten Tetraester **1a**



Schema 1. Synthese der molekularen Pinzetten **1a–c** und **2**. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten (die Thermolysen wurden in unter Argon abgeschmolzenen, mit (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N desaktivierten Pyrex-Glasampullen durchgeführt): a) **6** (jeweils im fünffachen molaren Überschuß), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N (katalytische Menge), Toluol, 125 °C, 3.5 d, 66% **7** (Schmp. 210 °C, Zers.) oder 84% **8** (Schmp. > 300 °C). b) Acetylendicarbonsäuredimethylester (jeweils im fünffachen molaren Überschuß), Toluol, 65–70 °C, 21 h, 46% oder 51% (1:2)-Diels-Alder-Addukt (*n* = 0 bzw. *n* = 1). c) DDQ (jeweils im zehnfachen molaren Überschuß), Toluol, 115–120 °C, 5 h, 54% **1a** (Schmp. > 320 °C) oder 61% **2** (Schmp. > 320 °C). d) (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>O, Ar, 25 °C, 2 d, 94% **4a** (Schmp. 148 °C); BrCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), KI (katalytische Menge), CH<sub>3</sub>CN, 70 °C, 24 h, 56% **4c** (Schmp. 84 °C). e) **10** (im dreifachen molaren Überschuß), Toluol, 170 °C, 3 d, 68% **11a**; **10** (im fünffachen molaren Überschuß), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N (katalytische Menge), 160–170 °C, 6 d, 65% **11c** (Schmp. 129 °C). f) DDQ (im 1.5fachen Überschuß), Toluol, 80 °C, 5 h, 44% **1b**; DDQ (im zweifachen molaren Überschuß), Toluol, 115 °C, 17 h, 43% **1c** (Schmp. 246 °C). g) **10** (im vierfachen Überschuß), Toluol, 170 °C, 3 d, 60% **13**. h) DDQ (im 1.5fachen Überschuß), Toluol, 80 °C, 5 h, 63% **3**.

bischer Kristalle gewonnenen Verbindungen **1a**, die einen (1:1)-Einschlußkomplex von fehlgeordnetem Cyclohexan im Hohlraum von **1a** zeigt. Dabei scheint die Anordnung des Cyclohexanrings von den Positionen der zur Kavität hin ausgerichteten, ebenfalls fehlgeordneten Methoxygruppen abzuhängen. Ein ähnliches Ergebnis liefert die Strukturanalyse der auf gleiche Weise gewonnenen Kristalle von **2**. Danach ist auch in diesem Fall fehlgeordnetes Cyclohexan in der Kavität von **2** eingeschlossen.

Mit Kraftfeldrechnungen (MacroModel: AMBER\*)<sup>[12]</sup> läßt sich die aus der Kristallstrukturanalyse abgeleitete Komplexgeometrie von **1a** und Cyclohexan gut reproduzieren. So stimmt beispielsweise der berechnete Abstand zwischen den gegenüberliegenden terminalen Aren-C-Atomen (6.6 Å) mit dem experi-

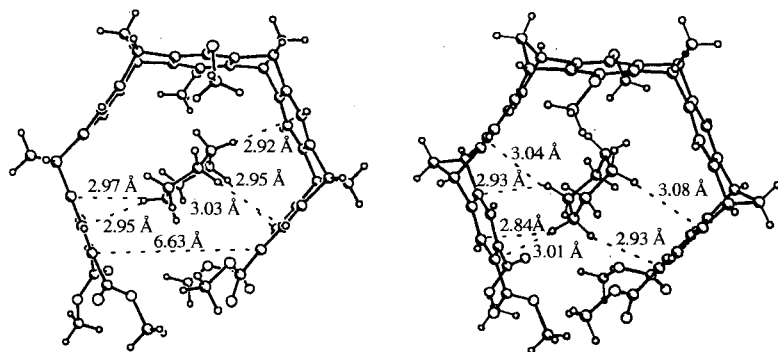


Abb. 1. Strukturen der sich überlagernden (1:1) Einschlußkomplexe von **1a** und Cyclohexan im Kristall. In beiden Strukturen sind die Methoxygruppen zur Kavität hin ausgerichtet; der Projektionswinkel zwischen den C-Atomen der beiden OCH<sub>3</sub>-Gruppen beträgt beim Blick auf die O-O-Achse im ersten Fall 35° und im zweiten Fall –55°. Die beiden Cyclohexanringe unterscheiden sich durch eine Drehung um ca. 30° bzgl. der C<sub>3</sub>-Achse voneinander.

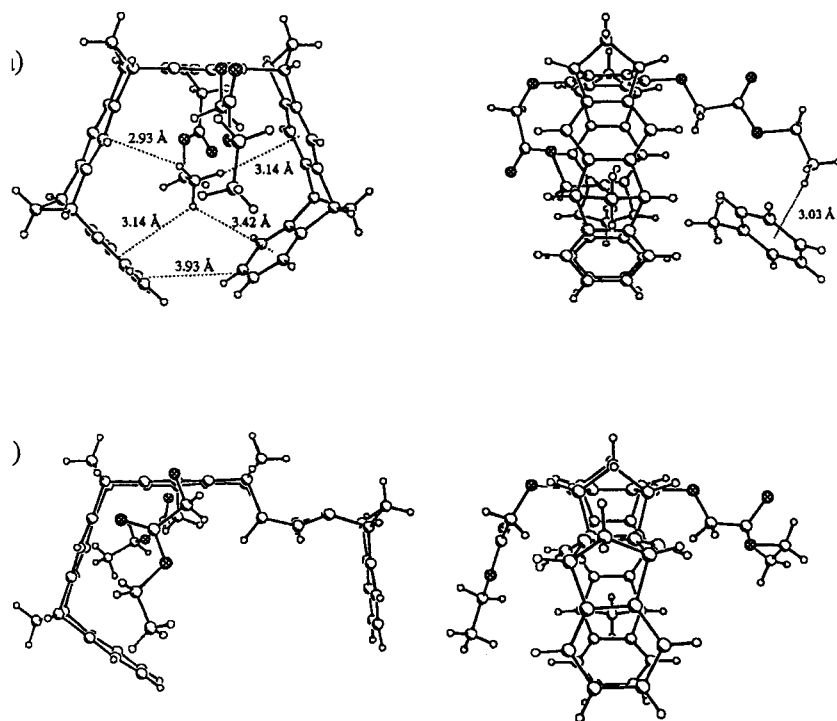


Abb. 2. a) Struktur von **1c** im Kristall. In der Seitenansicht (rechts oben) ist der Abstand zwischen einem Methylwasserstoffatom der gestreckten Seitenkette und einem Solvensmolekül (Toluol) angegeben. b) Struktur von **14c** im Kristall, dem Zwischenprodukt der DDQ-Dehydrierung **11c** → **1c**.

mentellen Wert gut überein. In der leeren Pinzette **1a** wird dieser Abstand zu 5.6 Å berechnet. Der für die Aufweitung um 1 Å berechnete Zuwachs an Spannungsenergie (3 kcal mol<sup>-1</sup>) ist relativ gering und läßt sich durch die attraktiven nichtkovalenten Wechselwirkungen bei der Komplexbildung kompensieren<sup>[12]</sup>. Für die Aufweitung dieses Abstandes in **1b** von 3.8 Å (in der leeren Pinzette) auf 6.1 Å (im berechneten Cyclohexankomplex) wird ein Zuwachs an Spannungsenergie von 4 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet. In der Pinzette **2** mit dem Naphthalin-„Spacer“ ist nach der Rechnung für die Komplexbildung keine Änderung dieses Abstandes notwendig.

Bei der molekularen Pinzette **1c** ließ sich eine Selbstorganisation der aliphatischen Seitenketten beobachten. Ein erstes Indiz hierfür liefert die ungewöhnliche Lage der OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tabelle 1). Ihre Hochfeldverschiebung weist darauf hin, daß sich die fraglichen Wasserstoffatome im Anisotropiekegel der Areineinheiten befinden. Die NMR-spek-

Tabelle 1. Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1c** (300 MHz, 21 °C). Die Referenzverbindungen **4c** und **11c** zeigen nur die übliche Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebungen  $\delta(\text{CH}_3) = 1.29$  bzw. 1.23,  $\delta(\text{CH}_2) = 4.24$  bzw. 4.18 (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta(\text{CH}_3) = 0.88$  bzw. 0.93,  $\delta(\text{CH}_2) = 3.85$  bzw. 3.91 ([D<sub>8</sub>]Toluol).

Lösungsmittel	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.15	4.15
CDCl <sub>3</sub>	-0.27	3.37
CCl <sub>4</sub>	-0.53	3.24
CD <sub>3</sub> CN	1.09	4.09
[D <sub>6</sub> ]Aceton	-0.28	3.33
[D <sub>6</sub> ]Benzol	-0.70	3.15
[D <sub>8</sub> ]Toluol	-0.84	3.05

roskopische Äquivalenz der beiden Seitenketten spricht dafür, daß entweder beide Seitenketten von den Areineinheiten in einer symmetrischen Anordnung komplexiert sind oder daß nur eine Seitenkette mit den Areineinheiten in Wechselwirkung tritt, die andere frei ist und ein bezüglich der NMR-Zeitskala schneller Austausch zwischen komplexierter und unkomplexierter Seitenkette stattfindet. Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Versuche erlaubten bisher noch keine Entscheidung für eine der beiden Möglichkeiten<sup>[13]</sup>.

Die Kristallstrukturanalyse von **1c** liefert aber ein eindeutiges Ergebnis für den kristallinen Zustand (Abb. 2a). Danach ist eine Seitenkette gefaltet und ragt mit der terminalen Methylgruppe in die Kavität hinein, während die andere Seitenkette eine gestreckte Konformation einnimmt. Die terminale Methylgruppe der gestreckten Seitenkette wird dabei noch von dem im Kristall vorhandenen Toluol komplexiert. Besonders instruktiv ist der Vergleich der Struktur von **1c** mit der von **14c** (Abb. 2b), dem Zwischenprodukt der DDQ-Dehydrierung **11c** → **1c**. Für die Faltung der Seitenkette ist demnach die Komplexbildung der Methylgruppe mit beiden „Pinzettenarmen“ erforderlich, die Wechselwirkung mit einem „Arm“ reicht offensichtlich noch nicht aus.

Die in Dichlormethan und Acetonitril beobachtete Tieffeldverschiebung der OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1c** (Tabelle 1) weist

daraufhin, daß die kleineren Moleküle dieser Lösungsmittel mit der Seitenkette um den Einschluß in die Kavität von **1c** konkurrieren können<sup>[14]</sup>. Die chemische Verschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals der Methylgruppe scheint somit auch eine empfindliche Sonde für die Fähigkeit der molekularen Pinzette zur intermolekularen Komplexbildung zu sein. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, daß selbst die relativ schwachen, aber dennoch offenbar gerichteten Alkan-Aren-Wechselwirkungen<sup>[15]</sup> für die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen sowie für die Selbstorganisation von Ketten ausreichen können, so daß man sie sicherlich auch für biologische Systeme in Betracht ziehen muß.

Eingegangen am 23. November 1995,  
veränderte Fassung am 2. Februar 1996 [Z 8582]

**Stichworte:** Diels-Alder-Reaktionen · Norbornene · Pinzettenmoleküle · Supramolekulare Chemie

Die Strukturen von  $\text{XeF}_7^-$  und  $\text{Xe}_2\text{F}_{13}^{2-}$ \*\*

Arkady Ellern, Ali-Reza Mahjoub und Konrad Seppelt\*

$\text{XeF}_6$  ist ein amphoterer Lösungsmittel, das allerdings als solches wegen seiner extremen Fluorierungskraft, der Schwierigkeit, es rein herzustellen, sowie der außerordentlichen Explosivität seines letztendlichen Hydrolyseproduktes  $\text{XeO}_3$  bisher kaum untersucht wurde. Seine Leitfähigkeit von  $1.45 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  deutet auf eine Eigendissoziation zu Fluoroxenon-Kationen und -Anionen hin<sup>[1]</sup>. Immerhin gelang die erstmalige Herstellung von  $\text{Au}^{\text{V}}$  als  $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+\text{AuF}_6^-$  in  $\text{XeF}_6$ <sup>[2]</sup>. Mit den Ionen  $\text{XeF}_5^+$  und  $\text{Xe}_2\text{F}_{11}^+$  ist die Chemie der Fluoroxenon-Kationen von  $\text{XeF}_6$  im Ansatz schon entwickelt. In Lösung und in der Schmelze existieren das Monomer und das Tetramer nebeneinander<sup>[3]</sup>, bei tiefen Temperaturen in Lösung nur das Tetramer<sup>[4]</sup>. Im festen Zustand liegen Tetramere und (seltener) Hexamere vor<sup>[5]</sup>. Wegen des amphoterer Charakters von  $\text{XeF}_6$  sind Fluoro-Anionen zu erwarten, von denen  $\text{XeF}_7^-$  und  $\text{XeF}_8^{2-}$  beschrieben sind<sup>[6]</sup>. Doch nur über die Struktur von  $\text{XeF}_8^{2-}$  besteht mittlerweile Klarheit: Es hat die Struktur eines quadratischen Antiprismas, wobei die sterische Wirkung des nichtbindenden Elektronenpaars nicht mehr nachweisbar ist<sup>[7]</sup>.

Über die Struktur von  $\text{XeF}_7^-$  ist wenig bekannt. Es bildet sich z.B. aus  $\text{CsF}$  und  $\text{XeF}_6$  als gelber Feststoff, gibt aber leicht  $\text{XeF}_6$  wieder ab, so daß farbloses  $\text{Cs}_2\text{XeF}_8$  resultiert. Mit NOF ist ebenfalls  $\text{XeF}_8^{2-}$  das Endprodukt<sup>[6]</sup>. Mit dem schwächeren Fluoridendonator  $\text{NO}_2\text{F}$  im Überschuß wird nur kristallines, sublimierbares  $\text{NO}_2^+\text{XeF}_7^-$  gebildet, das wegen systematischer vielfacher Verzwilligung einer Einkristall-Strukturanalyse nicht zugänglich ist.

Dabei ist gerade  $\text{XeF}_7^-$  ein interessantes Strukturproblem, da es sieben gleiche Liganden nebst einem nichtbindenden Elektronenpaar enthält, wofür es bis jetzt in der Hauptgruppenchemie kein zweites Beispiel gibt.

Frisch aus  $\text{CsF}$  und  $\text{XeF}_6$  hergestelltes  $\text{CsXeF}_7$  löst sich in  $\text{BrF}_3$  mit zitronengelber Farbe und kristallisiert bei 4 °C in Form gelber Kristalle. Das Anion hat nach den Ergebnissen der Einkristall-Strukturanalyse die Struktur eines überdachten Oktaeders, die wegen der Symmetrie des kubischen Kristallsystems genau eingehalten wird (Abb. 1).

Im Verlauf der letzten Jahre wurde gezeigt, daß bei Hauptgruppenverbindungen mit der Koordinationszahl sieben bei Abwesenheit nichtbindender Elektronenpaare stets die pentagonale Bipyramide das Strukturprinzip ist ( $\text{IF}_7$ ,  $\text{TeF}_7^-$ ,  $\text{IOF}_6^-$ ,  $\text{ROTeF}_6^-$ ,  $(\text{RO})_2\text{TeF}_5^{2-}$ ), möglicherweise weil nur diese Struktur im Unterschied zu ihren Alternativen wegen des hohen p-Charakters der Bindungen eine lineare Ligandanordnung aufweist<sup>[8]</sup>. Verwandte Nebengruppenverbindungen liegen als überdachte Oktaeder vor ( $\text{MOF}_7^-$ ,  $\text{WF}_7^-$ )<sup>[9]</sup>; zu den Ausnahmen zählen  $\text{ReF}_7$  und  $\text{TaF}_7^{2-}$ <sup>[10–12]</sup>. Der Vergleich des überdachten Oktaeders von  $\text{XeF}_7^-$  in  $\text{Cs}^+\text{XeF}_7^-$  mit denen von  $\text{MoF}_7^-$  und  $\text{WF}_7^-$  macht aber einen wichtigen Unterschied deutlich: Die

- [1] a) Monographien: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989; F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995; Beispiele: b) B. R. Peterson, P. Wallimann, D. R. Carcanages, F. Diederich, *Tetrahedron* 1995, 51, 401–421; B. R. Peterson, F. Diederich, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1688–1690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1625–1628; c) G. Das, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 11139–11140; d) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 399–404; M. M. Conn, G. Deslongchamps, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 3548–3557; e) S. S. Yoon, W. C. Still, *ibid.* 1993, 115, 823–834; f) D. M. Perreault, X. H. Chen, E. V. Anslyn, *Tetrahedron* 1995, 51, 353–362; C. Y. Huang, L. A. Cabell, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2778–2792; g) R. P. Bonarlaw, J. K. M. Sanders, *ibid.* 1995, 117, 259–271; h) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, 2. Aufl., Springer, Berlin, 1994; i) T. H. Webb, C. S. Wilcox, *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 383–395.
- [2] a) E. G. Cox, D. W. J. Cruikshank, J. A. C. Smith, *Proc. R. Soc. London A* 1958, 247, 1–21; K. C. Janda, J. C. Hemminger, J. S. Winn, S. Novick, S. J. Harris, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 1975, 63, 1419; C. Krieger, F. Diederich, *Chem. Ber.* 1985, 118, 3620–3631; b) S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* 1985, 229, 23–28; *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7995–8001; c) J. Singh, J. M. Thornton, *FEBS Lett.* 1985, 191, 1–6; *J. Mol. Biol.* 1990, 211, 595–614; d) I. Peterson, T. Liljefors, *J. Comput. Chem.* 1987, 8, 1139–1145; N. L. Allinger, J.-H. Li, *ibid.* 1987, 8, 1146–1153; C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5525–5534; C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 101–109; e) W. L. Jorgensen, D. L. J. Serverance, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4768–4774; f) G. Karlström, P. Linse, A. Wallquist, B. Jönsson, *ibid.* 1983, 105, 3777–3782; P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *ibid.* 1994, 116, 3500–3506; g) L. F. Newcomb, T. S. Haque, S. H. Gellmann, *ibid.* 1995, 117, 6509–6519; h) S. Paliwal, S. Geib, C. S. Wilcox, *ibid.* 1994, 116, 4497–4498.
- [3] Der Begriff der molekularen Pinzetten („molecular tweezer“) wurde geprägt von C. W. Chen, H. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4921–4922. Weitere Beispiele: S. H. Zimmerman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1993, 90, 1190–1193 (Übersicht); M. Harmata, C. L. Barnes, S. R. Karra, S. Elahmad, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 8392–8393; C. Valdés, U. P. Spitz, L. M. Toledo, S. W. Kubik, J. Rebek, Jr., *ibid.* 1995, 117, 12733–12745.
- [4] Ähnliche repetitive Diels-Alder Reaktionen wurden zur Herstellung von oxo- und methylenverbrückten Makrocyclen und Bandstrukturen verwendet: a) F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1987, 99, 941–943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 892–894; P. R. Ashton, G. R. Brown, N. S. Isaacs, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, A. M. Z. Slawin, D. R. Smith, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6330–6353; J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* 1992, 21, 215–225; P. R. Ashton, U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, F. M. Raymo, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 5422–5429; P. R. Ashton, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Synthesis* 1993, 221–224; b) J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, A. E. Wigger, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 73–76.
- [5] Eine Übersicht und Diskussion der *exo*- und *endo*-Addition von Norbornen- und Norbornadienderivaten findet man bei a) R. Gleiter, M. C. Böhm, *Pure Appl. Chem.* 1983, 55, 237–244; b) F. K. Brown, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1971–1978; c) C. G. Wipff, K. Morokuma, *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 4445–4449; d) K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, N. G. J. Rondau, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 2436–2440.
- [6] O. Pilet, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 1981, 64, 2563–2570.
- [7] 10 wurde in vier Stufen aus Inden hergestellt nach einer vereinfachten Vorschrift von D. N. Butler, R. A. Snow, *Can. J. Chem.* 1975, 53, 256–262.
- [8] A. E. Wigger, U. Burkert, F.-G. Klärner, unveröffentlicht.
- [9] D. Hochstrate, F.-G. Klärner, *Liebigs Ann. Chem.* 1995, 745–754.
- [10] J. Benkhoff, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Essen, 1994. Das Adduktverhältnis wurde nach der oxidativen DDQ-Dehydrierung des zentralen Cyclohexenrings zum Benzolring ermittelt.
- [11] Ein wesentlich größerer Effekt auf die chemische Verschiebung von Terephthalsäuredinitril ( $c = 0.003 \text{ M}$ ) wird bei seiner Komplexbildung mit dem Tetranatriumsalz der Carbonsäure aus 2 ( $c = 0.01 \text{ M}$ ) in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta = 7.93 \rightarrow 6.20$ ,  $\Delta\delta = 1.73$ ) beobachtet. Mit  $^1\text{H}$ -NMR-Titrations, bei denen die Wirkkonzentration variiert wird, ermitteln wir momentan die Assoziationskonstanten [8].
- [12] MacroModel V5.0: F. Mohamadi, N. G. I. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, G. Chang, T. Hendrikson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* 1990, 11, 440–467. Nach der Berechnung für das Vakuum ist der Komplex aus 1a und Cyclohexan um rund  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler als die getrennten Komponenten mit optimierten Geometrien.
- [13] Bei der mit  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  als Lösungsmittel erreichbaren minimalen Temperatur von  $-85^\circ\text{C}$  beobachteten wir nur eine spezifische Verbreiterung, aber noch keine Koaleszenz oder Aufspaltung der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1c.
- [14] Beispiele für Komplexe mit kleinen aliphatischen Gästen wie Methan, Chlorfluorkohlenwasserstoffen oder Dichlormethan findet man bei L. Garel, J.-P. Dutasta, A. Collet, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1249–1251, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1169–1171.
- [15] M. Nishio, Y. Umezawa, M. Hirota, Y. Takeuchi, *Tetrahedron* 1995, 51, 8665–8699.

[\*] Prof. Dr. K. Seppelt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424  
E-mail: seppelt@blume.chemie.fu-berlin.de

Dr. A. Ellern  
Chemistry Department, Ben-Gurion University of the Negev  
Beer-Sheva (Israel)

Dr. A.-R. Mahjoub  
Department of Chemistry, Tarbiat Modarres University, Teheran (Iran)

[\*\*] Wir danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium für A. E. sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.