

Abb. 5. Ansicht der Struktur von  $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$  entlang [100].

quadratisch-planaren Geometrie um das  $\text{Te}^{2+}$ -Zentrum führt ( $\text{Cl}_3\text{Te} \cdots \text{Cl} = 3.028(9)$  Å, Cl-Te-Cl-Winkel =  $84.5(3)\text{--}101.0(2)^\circ$ ). Eine quadratisch-planare Anordnung von  $\text{Te}^{2+}$ -Zentren gibt es auch in  $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ <sup>[6]</sup>, wo jedes Te-Zentrum des  $[\text{Te}_2\text{I}_6]^{2-}$ -Liganden eine quadratisch-planare Umgebung aufweist. Während der  $[\text{TeI}_3]^{2-}$ -Ligand in  $\text{Mo}_3\text{Te}_{10}\text{I}_{10}$ <sup>[7]</sup> auftritt, sind sonst bisher keine  $[\text{TeCl}_3]^{2-}$ -Liganden charakterisiert worden.

Die Entdeckung dieser neuen, bemerkenswerten Liganden ist erstaunlich. Vorangegangene Untersuchungen des  $\text{ReCl}_3/\text{Te}$ -Systems führten zur Isolierung der Cluster  $\text{Re}_6(\mu_3\text{-Te})_6(\mu_3\text{-Cl})_2(\text{TeCl}_2)_2\text{Cl}_4$ <sup>[8]</sup> bei ähnlichen Reaktionstemperaturen und zu  $\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{TeCl}_2)_4\text{Cl}_8$ <sup>[17]</sup> bei niedrigeren Reaktionstemperaturen. Die starke Abhängigkeit der Stöchiometrie, des Ligandentyps und der Strukturdimensionalität von den Reaktionsbedingungen in diesem System könnte bedeuten, daß die eher klassische Cluster-Chalkogenid-Chemie noch interessante neue Bereiche birgt.

#### Experimentelles

$\text{Re}_6\text{Te}_{18}\text{Cl}_{16}$  und  $\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$  wurden durch Reaktion von  $\text{ReCl}_3$  und elementarem Te im Verhältnis 1:3 hergestellt. Die Synthese wurde in evakuierten Fused-silicium-Ampullen bei  $450^\circ\text{C}$  in einem Tag Reaktionszeit durchgeführt, worauf man mit  $4\text{ K h}^{-1}$  abkühlte, um das Kristallwachstum zu fördern. Die Reaktionsmischung wurde mit Acetonitril gewaschen und Einkristalle wurden nach ihrem Habitus getrennt gesammelt. Die Elementzusammensetzung jeder Verbindung wurde durch EDX-Analysen (energiedispersive Röntgenmikroanalyse) ermittelt.

Röntgenstrukturanalysen.  $\text{Re}_6\text{Te}_{18}\text{Cl}_{18}$ : schwarze, hexagonale Plättchen, Kristallabmessungen  $0.32 \times 0.30 \times 0.21 \times 0.046$  mm<sup>3</sup>; trigonal,  $D_{\bar{3}}^h\text{-R}3c$ ;  $Z = 6$ ,  $a = 11.814(2)$ ,  $c = 54.46(1)$  Å,  $V = 6583(2)$  Å<sup>3</sup> ( $T = 113$  K),  $\rho_{\text{ber.}} = 5.747$  g cm<sup>-3</sup>; Picker-Diffraktometer:  $2\theta_{\text{max.}} = 53.11^\circ$ ; Mo $K_\alpha$ ;  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 0.7093$  Å;  $\omega$ -Scanmode; 10788 gemessene davon 1537 unabhängige Reflexe, die alle in die Verfeinerung einbezogen wurden; Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (analytische Methode),  $\mu = 280$  cm<sup>-1</sup>, min./max. Transmission 0.027/0.282; Strukturlösung mit Direkten Methoden [18]. Anisotrope Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$ <sup>[19]</sup>. 62 Parameter;  $R_w(F^2) = 0.197$ ,  $R_1 = 0.068$  für 1198 Reflexe mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ , Restelektronendichte 5.4 e Å<sup>-3</sup>.

$\text{Re}_6\text{Te}_{16}\text{Cl}_6$ : Dunkelrote, nadelförmige Plättchen, Kristallabmessungen  $0.010 \times 0.025 \times 0.133$  mm<sup>3</sup>; orthorhombisch,  $D_{\bar{2}}^h\text{-P}2_12_12$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 18.15(2)$ ,  $b = 8.45(1)$ ,  $c = 10.67(1)$  Å,  $V = 1636(4)$  Å<sup>3</sup> ( $T = 113$  K)  $\rho_{\text{ber.}} = 6.845$  g cm<sup>-3</sup>; Picker-Diffraktometer:  $2\theta_{\text{max.}} = 51.98^\circ$ ; Mo $K_\alpha$ ;  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 0.7093$  Å;  $\omega$ -20-Scanmode; 8200 gemessene, davon 3242 unabhängige Reflexe, die alle in die Verfeinerung einbezogen wurden. Polarisations-, Lorentz und Absorptionskorrektur (analytische Methode),  $\mu = 366$  cm<sup>-1</sup>, min./max. Transmission 0.200/0.394; Strukturlösung mit Direkten Methoden [18]. Anisotrope Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$ <sup>[19]</sup>. 127 Parameter;  $R_w(F^2) = 0.104$ ,  $R_1 = 0.047$  für 2276 Reflexe mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ , Restelektronendichte = 3.2 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405812 bzw. 405813 angefordert werden.

Eingegangen am 9. Juli 1996 [Z 9316]

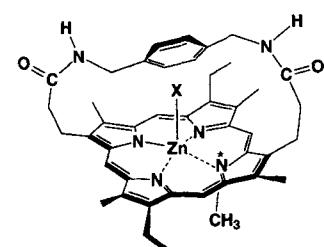
**Stichworte:** Cluster · Rheniumverbindungen · Strukturaufklärung · Tellurverbindungen

- [1] A. Perrin, M. Sergent, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 337–356.
- [2] O. M. Yaghi, M. J. Scott, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4778–4784.
- [3] J. R. Long, A. S. Williamson, R. H. Holm, *Angew. Chem. 1995*, *107*, 248–251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 226–229.
- [4] J.-C. Gabriel, K. Boubekeur, P. Batail, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2894–2900.
- [5] J. R. Long, L. S. McCarty, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4603–4616.
- [6] A. Leist, W. Tremel, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1798–1799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1751–1752.
- [7] V. P. Fedin, H. Imoto, T. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1559–1560.
- [8] Y. V. Mironov, M. A. Pell, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2709–2710.
- [9] J. R. Eveland, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 841–843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 741–742.
- [10] F. Klaiber, W. Petter, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* **1983**, *46*, 112–120.
- [11] V. E. Fedorov, N. V. Podberezkaya, A. V. Mischenko, G. F. Khudorozko, I. P. Asanov, *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21*, 1335–1342.
- [12] Y. V. Mironov, J. A. Cody, T. E. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [13] J. Donohue, A. Caron, E. Goldish, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3748–3751.
- [14] J. Beck, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 23–27.
- [15] R. C. Burns, R. J. Gillespie, Woon-C. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3086–3094.
- [16] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 405–409.
- [17] Y. V. Mironov, T. E. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [18] G. M. Sheldrick, in „*Crystallographic Computing 3*“ (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, London, **1985**, S. 175–189.
- [19] G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, im Druck.

#### Erkennung der Gängigkeit von Polypeptidhelices durch einen chiralen Metalloporphyrinrezeptor\*\*

Katsuaki Konishi, Shu-ichi Kimata, Kiyoko Yoshida, Masanobu Tanaka und Takuzo Aida\*

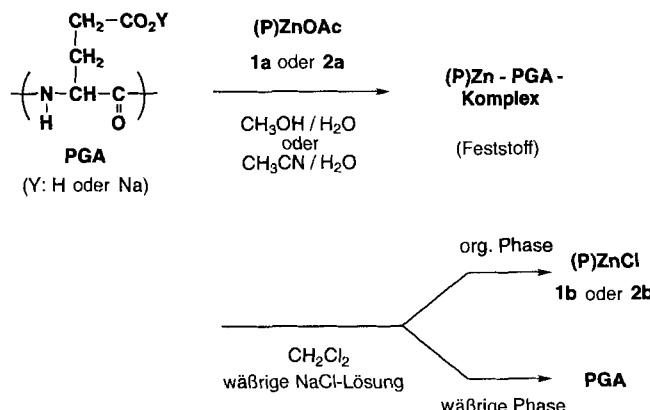
Die Erkennung der Sekundärstruktur biologisch wichtiger Makromoleküle durch synthetische Rezeptoren ist eines der faszinierenden und herausfordernden Ziele der biomimetischen und supramolekularen Chemie. Obwohl die Erkennung von DNA-Helices möglich ist<sup>[1]</sup>, gibt es kaum Beispiele für die Erkennung der Sekundärstruktur von gelösten Polypeptiden<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier, daß zum ersten Mal die Gängigkeit der Helix von Poly(glutaminsäure) (PGA)<sup>[3]</sup> durch den chiralen Metalloporphyrinrezeptor **1a** erkannt werden kann. **1a** weist eine Schlaufe auf, die eine  $\alpha,\alpha'$ -Xylylendiamingruppe enthält,



[\*] Prof. T. Aida, Dr. K. Konishi, S. Kimata, K. Yoshida, M. Tanaka  
Department of Chemistry and Biotechnology  
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/5802-3363  
E-mail: aida@chiral.t.u-tokyo.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministry of Education, Science, Sports and Culture (Japan) unterstützt (Grant-in-Aid Nr. 05234207). Die Verbindungen **1a, b** und **2a, b** wurden aus Mesoporphyrin II bzw. Etioporphyrin I mit enantiotopen Seiten hergestellt und weisen Chiralitätszentren an den alkylierten N-Atomen auf.

und bindet enantioselektiv Aminosäurederivate über einen axialen Ligandenaustausch, wie wir zeigen konnten<sup>[4]</sup>. Poly(L-glutaminsäure) (L-PGA) liegt gelöst in CH<sub>3</sub>OH und CH<sub>3</sub>CN im pH-Bereich von drei bis acht als rechtsgängige  $\alpha$ -Helix vor<sup>[5]</sup>. Nach Zugabe von **rac-1a** zu einer sauren Lösung von L-PGA entstand eine Verbindung, in der (*S*)-**1a** enantioselektiv eingebunden war (Schema 1). Mischte man **rac-1a** mit L-PGA mit



Schema 1. Reaktion von **1a** und **2a** mit PGA.

einem Polymerisationsgrad *P* von 186 in CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O (3/1, v/v) bei einem pH-Wert von 4.6 – die Konzentration der Glutaminsäureeinheiten betrug 625  $\mu$ M –, so ließ sich nach 50 h Rühren bei Raumtemperatur ein Feststoff isolieren. Behandelte man diesen mit einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wässriger NaCl-Lösung, wurde der Rezeptor quantitativ in Form von **1b** in die organische Phase extrahiert. Das (*S*)-Enantiomer war in der wiedergewonnenen Rezeptormischung hoch angereichert mit einem (*R*)/(*S*)-Verhältnis von 18.5/81.5 (63% ee, Tabelle 1, Nr. 1). Wie erwartet reagierte linksgängig helicale d-PGA (*P* = 68) mit **rac-1a** unter ähnlichen Bedingungen bevorzugt mit (*R*)-**1a** [(*R*)/(*S*) = 71/29; Tabelle 1, Nr. 7]. In krassem Gegensatz dazu verlief die Reaktion unter basischen Bedingungen (pH = 11.0)<sup>[6]</sup>, bei denen PGA statistisch verteilte Knäuelkonformationen einnimmt<sup>[5]</sup>, ohne nennenswerte Enantioselektivität (Tabelle 1, Nr. 5). Auch komplexierte (*R*)-**1a** racemischen *N*-tert-Butoxycarbonylglutaminsäure- $\alpha$ -methylster oder dessen Natriumsalz nicht enantioselektiv<sup>[7]</sup>. Ebenso wurde ein kurzkettiges Oligomer von L-Glutaminsäure (*P* = 4), dessen Sekundärstruktur labil ist<sup>[8]</sup>, nicht enantioselektiv von **rac-1a** unter sauren Bedingungen komplexiert. Die Enantioselektivität der Reaktion von **1a** mit  $\alpha$ -helicaler PGA röhrt von der

Helicität des Polypeptids her und nicht von der Chiralität der Aminosäureeinheiten.

Wurde L-PGA mit kürzeren Helices (*P* = 84) unter Bedingungen umgesetzt, die denen von Versuch 1 ähnelten, wurde ein niedrigerer ee-Wert erhalten (Tabelle 1, Nr. 2). Die Polarität des Reaktionsmediums beeinflusst die Enantioselektivität ebenfalls. Ersetzte man das bei Versuch 2 (Tabelle 1) verwendete CH<sub>3</sub>OH durch aprotisches CH<sub>3</sub>CN, erhöhte sich die Enantioselektivität erheblich (Tabelle 1, Nr. 3), wohingegen sie sich verringerte, wenn der Wassergehalt des Mediums stieg (Tabelle 1, Nr. 4). Auch bei einem CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O-Verhältnis von 0.6/1 (v/v) war die Reaktion kaum enantioselektiv, wenn sie im Basischen durchgeführt wurde (Tabelle 1, Nr. 6).

Lag die Konzentration von **1a** bei 20 °C unter 50  $\mu$ M in CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O (3/1, v/v), so blieb die Lösung homogen, es fiel kein Niederschlag aus, und die Reaktion von **1a** mit PGA konnte quantitativ verfolgt werden: Titrierte man (*R*)- oder (*S*)-**1a** (10  $\mu$ M) mit L-PGA (*P* = 84) bei pH 7.5, so verschob sich die Soret-Bande von **1a** von 416.4 zu 421.8 nm mit einem klaren isosbestischen Punkt bei 418.4 nm, an dem die L-PGA-Kette CD-Spektren zufolge noch die rechtsgängige  $\alpha$ -helicale Struktur aufwies. Die Veränderungen der Absorption bei variierenden Verhältnissen der Anfangskonzentrationen  $c_0(\text{Glu})/c_0(\text{1a})$  waren für (*R*)- und (*S*)-**1a** verschieden (Abb. 1). So

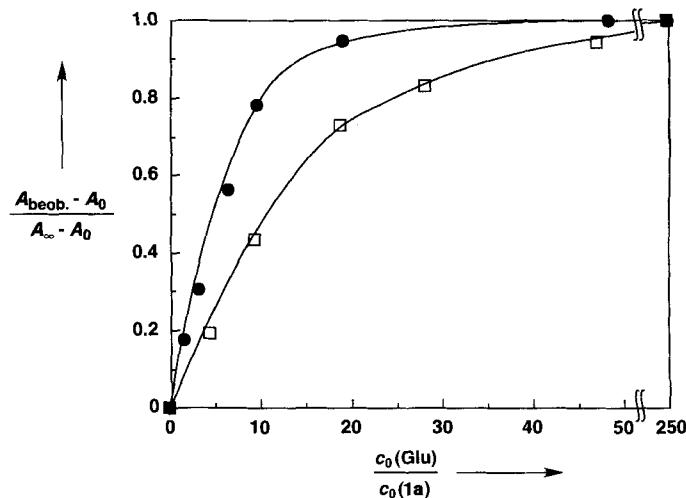


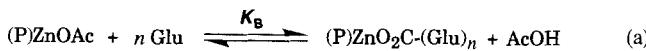
Abb. 1. Spektroskopische Titration von (*R*)- (□) und (*S*)-**1a** (●) bei einer Anfangskonzentration  $c_0(\text{1a})$  von 10  $\mu$ M bei 20 °C mit L-PGA in CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O (3/1, v/v) bei pH = 7.5. Aufgetragen sind die Änderungen der Absorption bei 413 nm gegen das Molverhältnis der Glutaminsäureeinheiten zu **1a** [ $c_0(\text{Glu})/c_0(\text{1a})$ ].  $A_{\text{beob.}}$  = gemessene Absorption;  $A_0$  = Absorption von unkomplexiertem **1a**;  $A_\infty$  = Absorption von komplexiertem **1a**.

Tabelle 1. Enantioselektive Komplexbildung von PGA mit **1a** und **2a** [a].

Nr.	Rezeptor	Medium	<i>P</i> [b]	PGA	Konf. [c]	Produkt [d] Ausb. [%] [e]	<b>1b</b> oder <b>2b</b> ( <i>R</i> )/( <i>S</i> ) (ee) [%] [f] [g]
1	<b>1a</b>	CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O (3/1, sauer)	186 L	$\alpha$ -Helix	41		18.5/81.5(63)
2	<b>1a</b>	CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O (3/1, sauer)	84 L	$\alpha$ -Helix	n. b.		32.5/67.5(35)
3	<b>1a</b>	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (3/1, sauer)	84 L	$\alpha$ -Helix	n. b.		16.5/83.5(67)
4	<b>1a</b>	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (0.6/1, sauer)	84 L	$\alpha$ -Helix	34		33.5/66.5(33)
5	<b>1a</b>	CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O (3/1, basisch)	84 L	stat. Knäuel	22		53.5/46.5(7)
6	<b>1a</b>	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (0.6/1, basisch)	84 L	stat. Knäuel	25		53.5/46.5(7)
7	<b>1a</b>	CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O (3/1, sauer)	68 D	$\alpha$ -Helix	n. b.		71.0/29.0(42)
8	<b>2a</b>	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (0.6/1, sauer)	84 L	$\alpha$ -Helix	21		54.5/45.5(9) [h]

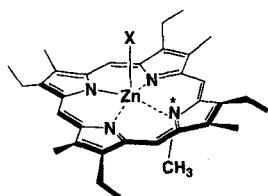
[a]  $c_0(\text{Rezeptor})/c_0(\text{Glu}) = 625/625 \mu\text{M}$  (40 mL Lösungsmittel), ca. 25 °C, 50 h. Der pH-Wert der Lösung wurde auf 4.1–5.2 (Nr. 1–4, 7, 8) und auf 11.0–11.7 (Nr. 5, 6) mit wenigen Tropfen CH<sub>3</sub>COOH bzw. 1N wässriger NaOH eingestellt. [b] *P* = Polymerisationsgrad. [c] CD-spektroskopisch [5]. [d] Nach Zentrifugieren, Waschen mit Wasser, Trocknen im Vakuum und Wiegen; n. b. = nicht bestimmt. [e] Aus der Masse ausgefallenen Feststoffs, relativ zur Summe der Massen von PGA und Rezeptor. [f] ee [%] = 100  $\times$   $(|c(R) - c(S)|)/(c(R) + c(S))$ . [g] Aus der CD-Intensität bei 426 nm bezogen auf enantiomerenreines **1b** [4]. [h] HPL-chromatographisch bestimmt (Chiralcel OD).

waren 74% (*S*)-**1a** bei einem  $c_0(\text{Glu})/c_0(\text{1a})$ -Verhältnis von 10 mit L-PGA komplexiert, wohingegen nur 42% des (*R*)-Enantiomers komplexiert vorlagen. Die Anpassung der Veränderungen in den Spektren an Gleichung (a)<sup>[9]</sup> zeigte, daß in beiden



Fällen ungefähr zwei Aminosäureeinheiten an der Bindung eines Rezeptormoleküls beteiligt sind. Auf der anderen Seite war die Komplexbildungskonstante  $K_B$ , in Übereinstimmung mit der Gängigkeit der Helix (Tabelle 1), für (*S*)-**1a** ( $3.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ) viel höher als die für (*R*)-**1a** ( $5.1 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ ). Mit diesen Komplexbildungskonstanten wurden die *ee*-Werte und die  $\Delta\Delta G$ -Werte der Reaktion zu 71% bzw.  $-1.0 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bestimmt.

In einer vorangegangenen Arbeit über die enantioselektive Bindung von *N*-Benzylloxycarbonylaminosäuren an **1a**<sup>[4]</sup> konnten wir eindeutig das Vorliegen von elektrostatischen ( $\text{Zn}^+ \cdots \text{O}_2\text{C}$ ) Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Rezeptor und den Substraten nachweisen. Damit im Zusammenhang steht, daß die freie Base von **1** unabhängig von der Acidität der Reaktionslösung nicht mit PGA in  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (3/1, v/v) wechselwirkte. Weiterhin war die Enantioselektivität bei der Reaktion von chiralem **2a**<sup>[10]</sup>, das keine zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen fähigen, in schlaufenartigen Molekülteilen eingebauten Amidfunktionen aufwies, vernachlässigbar klein (Tabelle 1, Nr. 8), obwohl beim Mischen von L-PGA ( $P = 84$ ) mit **2a** unter sauren Bedingungen Feststoffe ausfielen.



Schließlich sollte noch festgehalten werden, daß die Enantiomere von **1a** zur Trennung von rechts- und linksgängigen PGA-Helices verwendet werden können. So führte die Zugabe von (*S*)-**1a** unter sauren Bedingungen in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (3/1, v/v) zu einer äquimolaren Lösung von helicaler L-PGA ( $P = 84$ ) und D-PGA ( $P = 87$ ) bei einem  $c(\text{Glu})/c(\text{1a})$ -Verhältnis von 2/1 zu Niederschlägen, deren wäßrige Lösungen ( $\text{pH} = 4.2$ ) nach dem Entfernen des Rezeptors CD-Spektren lieferten, die für die rechtsgängige Helix charakteristisch waren. Die Hydrolyse dieser PGA-Probe<sup>[11]</sup> lieferte ein D/L-Glutaminsäuregemisch, in dem das L-Enantiomer angereichert war ( $\text{L/D} = 82/18$ ). Unter basischen Bedingungen waren L-PGA und D-PGA in statistisch verteilten Knäuelkonformationen nicht mit (*S*)-**1a** trennbar.

Wir haben gezeigt, daß **1** der erste chirale Rezeptor ist, der die Gängigkeit von gelösten Poly(glutaminsäure)-Helices erkennt. Die weitere Erforschung der stereo- und sequenzselektiven Erkennung natürlicher Proteine mit dafür abgestimmten Metallporphyrinrezeptoren ist lohnend.

Eingegangen am 8. Mai,  
veränderte Fassung am 11. September 1996 [Z9107]

**Stichworte:** Helices · Molekulare Erkennung · Polypeptide · Porphyrinoide

- [1] Ausgewählte Beispiele: a) J. K. Barton, *Science* **1986**, *233*, 727–734; b) R. E. McKinnie, J. D. Choi, J. W. Bell, E. J. Gibbs, R. F. Pasternack, *J. Inorg. Biochem.* **1988**, *32*, 207–224; c) M. Shionoya, E. Kimura, H. Hayashida, G. Petho, L. G. Marzilli, *Supramol. Chem.* **1993**, *2*, 173–176.
- [2] Von einigen Rezeptoren ist bekannt, daß sie  $\alpha$ -Helix- oder  $\beta$ -Faltblattbildung durch Selbstdorganisation auslösen: a) N. Voyer, D. Deschenes, J. Bernier, J. Roby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 134–136; b) M. Tabet, V. Labroo, P. Sheppard, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3866–3868; c) J. Albert,

S. Goodman, A. Hamilton, *ibid.* **1995**, *117*, 1143–1144; d) S. R. LaBrenz, J. W. Kelley, *ibid.* **1995**, *117*, 1655–1656.

- [3] Die Wechselwirkungen zwischen achiralen Rezeptoren und helicalem PGA sind intensiv untersucht worden: a) E. R. Blout, L. Stryer, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1411–1418; b) M. Hatano, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, *77*, 72–78; c) R. F. Pasternack, A. Giannetto, P. Pagano, E. J. Gibbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7799–7800; d) S. Ikeda, T. Nezu, G. Ebert, *Biopolymers*, **1991**, *31*, 1257–1263.
- [4] K. Konishi, K. Yahara, H. Toshishige, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1337–1344.
- [5] CD-spektroskopisch wurde der Helixanteil bei pH 3–8 anhand der CD-Intensitäten bei 222 nm zu 85–100% (bezogen auf den Literaturwert in Wasser) bestimmt. a) G. Holtzwarth, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 218–228; b) M. L. Tiffany, S. Krimm, *Biopolymers* **1968**, *6*, 1379–1382.
- [6] Siehe Fußnote [a] in Tabelle 1.
- [7] Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung in  $\text{CDCl}_3$  enthielt zwei ähnlich intensive Signale für die Diastereomere:  $\text{Zn-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2$  ( $\delta = -1.90$  [(*R*)-**1a**/D-Glu],  $-1.58$  [(*R*)-**1a**/L-Glu]).
- [8] E. J. Spek, Y. Gong, N. Kallenbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10773–10774.
- [9] Die Bildung von Essigsäure ( $\delta = 1.99$ ,  $\text{CH}_3$ ) unter Entfernung der axialen Acetatgruppe ( $\delta = -2.48$ ,  $\text{CH}_3$ ) des Rezeptors wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Mischen von *rac*-**1a** sowie von (*S*)-**1a** mit L-PGA in  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$  (3/1, v/v) bestätigt.
- [10] a) H. Kubo, T. Aida, S. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1015–1017; b) K. Konishi, T. Sugino, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6487–6491.
- [11] S. Moore, W. H. Stein, *J. Biol. Chem.* **1951**, *192*, 663–666.

## As<sub>2</sub>(AlCp\*)<sub>3</sub> – eine Verbindung mit polyedrischem As<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>-Gerüst\*\*

Carsten K. F. von Hänisch, Christoph Üffing, Markus A. Junker, Achim Ecker, Boris O. Kneisel und Hansgeorg Schnöckel\*

Seit der erstmaligen Synthese<sup>[1]</sup> von  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  ( $\text{Cp}^*$ : Pentamethylcyclopentadienyl,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) wurde dieses vielseitige Reagens zur Herstellung neuer aluminiumorganischer Verbindungen genutzt. So konnten z.B. durch Umsetzung mit Selen und Tellur heterocubanartige Substanzen<sup>[2]</sup> und durch Reaktion mit  $\text{P}_4$  eine Verbindung hergestellt werden, in der  $\text{P}_4(\text{AlCp}^*)_6$ -Einheiten vorliegen<sup>[3]</sup>. Diese haben nicht die erwartete adamantanähnliche Struktur mit AlCp\*-verbrückten  $\text{P}_4$ -Tetraedern; vielmehr liegen zwei über eine gemeinsame Fläche verknüpfte Heterocubane vor, denen je ein Phosphoratom fehlt (vgl. Abb. 2). Die Halbierung dieser Moleküle würde zu  $\text{P}_2(\text{AlCp}^*)_3$  führen, für das eine trigonal-bipyramidal Struktur erwartet wird. Basierend auf vorläufigen Röntgenstrukturanalysen wurde eine solche Struktur von Roesky et al. für das analoge  $\text{Sb}_2(\text{AlCp}^*)_3$  vorgeschlagen, ohne daß geometrische Parameter angegeben werden konnten<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über die analogen Arsenverbindung  $\text{As}_2(\text{AlCp}^*)_3$ , **1**, die laut Röntgenstrukturanalyse als Heteropolyeder mit trigonal-bipyramidaler Struktur vorliegt (Abb. 1).

Erhitzt man  $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$  mit  $(t\text{BuAs})_4$  in Toluol, wird unter Abspaltung von 2-Methylpropan und Isobuten **1** gebildet. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung langsam von gelb nach orange. Nach Filtration, Einengen und Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  kann **1** in Form gelber Kristalle erhalten werden.

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. C. K. F. von Hänisch, Dipl.-Chem. C. Üffing, Dipl.-Chem. M. A. Junker, Dipl.-Chem. A. Ecker, Dipl.-Chem. B. O. Kneisel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe  
Telefax: Int. +721/608-4854  
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für hilfreiche Diskussionen bei den quantenchemischen Resultaten sind wir Dr. R. Köppen zu Dank verpflichtet.