

Abb. 5. Ansicht der Struktur von Re₆Te₁₆Cl₆ entlang [100].

quadratisch-planaren Geometrie um das Te²⁺-Zentrum führt (Cl₃Te...Cl = 3.028(9) Å, Cl-Te-Cl-Winkel = 84.5(3)–101.0(2)°). Eine quadratisch-planare Anordnung von Te²⁺-Zentren gibt es auch in Nb₂Te₈I₁₂^[6], wo jedes Te-Zentrum des [Te₂I₆]²⁻-Liganden eine quadratisch-planare Umgebung aufweist. Während der [TeI₃]⁻-Ligand in Mo₃Te₁₀I₁₀^[7] auftritt, sind sonst bisher keine [TeCl₃]⁻-Liganden charakterisiert worden.

Die Entdeckung dieser neuen, bemerkenswerten Liganden ist erstaunlich. Vorangegangene Untersuchungen des ReCl₅/Te-Systems führten zur Isolierung der Cluster Re₆(μ₃-Te)₆(μ₃-Cl)₂(TeCl₂)₂Cl₄^[8] bei ähnlichen Reaktionstemperaturen und zu Re₄Te₄(TeCl₂)₄Cl₈^[17] 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

Re₆Te₁₆Cl₁₆ und Re₆Te₁₀Cl₆ wurden durch Reaktion von ReCl₅ und elementarem Te im Verhältnis 1:3 hergestellt. Die Synthese wurde in evakuierten Fused-silica-Ampullen bei 450 °C in einem Tag Reaktionszeit durchgeführt, worauf man mit 4 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. Re₆Te₁₆Cl₁₆: schwarze, hexagonale Plättchen, Kristallabmessungen 0.32 × 0.30 × 0.21 × 0.046 mm³; trigonal, *D*_{3d}⁵-R₃c; *Z* = 6, *a* = 11.814(2), *c* = 54.46(1) Å, *V* = 6583(2) Å³ (*T* = 113 K). ρ_{ber} = 5.747 g cm⁻³; Picker-Diffraktometer: 2 θ_{max} = 53.11°; MoK α ; λ (K α) = 0.7093 Å; ω -Scanmode; 10788 gemessene davon 1537 unabhängige Reflexe, die alle in die Verfeinerung einbezogen wurden; Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (analytische Methode), μ = 280 cm⁻¹, min./max. Transmission 0.027/0.282; Strukturlösung mit Direkten Methoden [18]. Anisotrope Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen *F*² [19]. 62 Parameter; *R*_w(*F*²) = 0.197, *R*₁ = 0.068 für 1198 Reflexe mit *F*² > 2 σ (*F*_o²), Restelektronendichte 5.4 e Å⁻³.

Re₆Te₁₀Cl₆: Dunkelrote, nadelförmige Plättchen, Kristallabmessungen 0.010 × 0.025 × 0.133 mm³; orthorhombisch, *D*₂²-P₂1₂2, *Z* = 2, *a* = 18.15(2), *b* = 8.45(1), *c* = 10.67(1) Å, *V* = 1636(4) Å³ (*T* = 113 K) ρ_{ber} = 6.845 g cm⁻³; Picker-Diffraktometer: 2 θ_{max} = 51.98°; MoK α ; λ (K α) = 0.7093 Å; θ -2 θ -Scanmode; 8200 gemessene, davon 3242 unabhängige Reflexe, die alle in die Verfeinerung einbezogen wurden. Polarisations-, Lorentz und Absorptionskorrektur (analytische Methode), μ = 366 cm⁻¹, min./max. Transmission 0.200/0.394; Strukturlösung mit Direkten Methoden [18]. Anisotrope Volle-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen *F*² [19]. 127 Parameter; *R*_w(*F*²) = 0.104, *R*₁ = 0.047 für 2276 Reflexe mit *F*² > 2 σ (*F*_o²), Restelektronendichte = 3.2 e Å⁻³. 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 [Z9316]

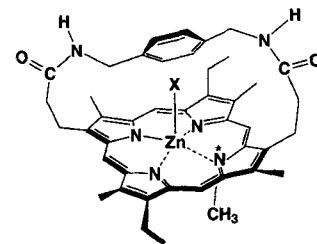
Stichworte: Cluster · Rheniumverbindungen · Strukturaufklärung · Tellurverbindungen

- [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. Kläiber, W. Petter, F. Hulliger, *J. Solid State Chem.* **1983**, 46, 112–120.
- [11] V. E. Fedorov, N. V. Podberezskaya, 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 biologischer 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^[1], gibt es kaum Beispiele für die Erkennung der Sekundärstruktur von gelösten Polypeptiden^[2]. Wir berichten hier, daß zum ersten Mal die Gängigkeit der Helix von Poly(glutaminsäure) (PGA)^[3] durch den chiralen Metalloporphyrinrezeptor **1a** erkannt werden kann. **1a** weist eine Schlaufe auf, die eine α,α' -Xylylendiamingruppe enthält,

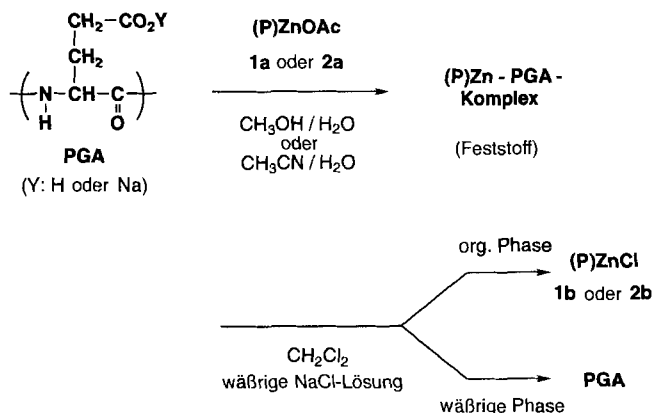


1a X = OAc
1b X = Cl

[*] 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^[4]. Poly(L-glutaminsäure) (L-PGA) liegt gelöst in CH₃OH und CH₃CN im pH-Bereich von drei bis acht als rechtsgängige α -Helix vor^[5]. 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 CH₃OH/H₂O (3/1, v/v) bei einem pH-Wert von 4.6 – die Konzentration der Glutaminsäureeinheiten betrug 625 μ M – , so ließ sich nach 50 h Rühren bei Raumtemperatur ein Feststoff isolieren. Behandelte man diesen mit einem Gemisch aus CH₂Cl₂ und wässriger NaCl-Lösung, wurde der Rezeptor quantitativ in Form von **1b** in die organische Phase extrahiert. Das (*S*)-Enantiomer war in der wiedergewonnen 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)^[6], bei denen PGA statistisch verteilte Knäuelkonformationen einnimmt^[5], ohne nennenswerte Enantioselektivität (Tabelle 1, Nr. 5). Auch komplexierte (*R*)-**1a** racemischen *N*-tert-Butoxycarbonylglutaminsäure- α -methylester oder dessen Natriumsalz nicht enantioselektiv^[7]. Ebenso wurde ein kurzkettiges Oligomer von L-Glutaminsäure ($P = 4$), dessen Sekundärstruktur labil ist^[8], nicht enantioselektiv von *rac*-**1a** unter sauren Bedingungen komplexiert. Die Enantioselektivität der Reaktion von **1a** mit α -helicaler PGA rührt 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 CH₃OH durch aprotisches CH₃CN, 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 CH₃CN/H₂O-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 μ M in CH₃OH/H₂O (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 μ 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 α -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

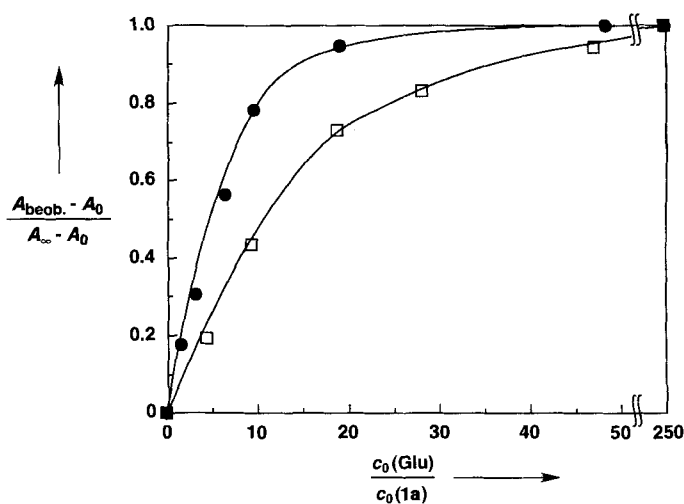


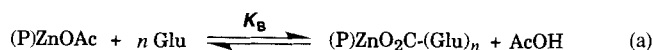
Abb. 1. Spektroskopische Titration von (*R*)- (□) und (*S*)-**1a** (●) bei einer Anfangskonzentration $c_0(\text{1a})$ von 10 μ M bei 20 °C mit L-PGA in CH₃OH/H₂O (3/1, v/v) bei pH = 7.5. Aufgetragen sind die Änderungen der Absorption bei 413 nm gegen das Molverhältnis der Glutaminsäureeinheiten zu **1a** [$c_0(\text{Glu})/c_0(\text{1a})$]. $A_{\text{beob.}}$ = gemessene Absorption; A_0 = Absorption von unkomplexiertem **1a**; A_∞ = Absorption von komplexiertem **1a**.

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

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

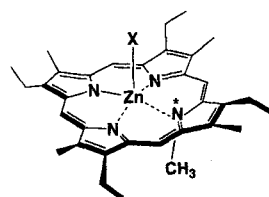
[a] $c_0(\text{Rezeptor})/c_0(\text{Glu}) = 625/625 \mu\text{M}$ (40 mL Lösungsmittel), ca. 25 °C, 50 h. Der pH-Wert der Lösung wurde auf 4.1–5.2 (Nr. 1–4, 7, 8) und auf 11.0–11.7 (Nr. 5, 6) mit wenigen Tropfen CH₃COOH bzw. 1N wässriger NaOH eingestellt. [b] P = Polymerisationsgrad. [c] CD-spektroskopisch [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 $c_0(\text{Glu})/c_0(\mathbf{1a})$ -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)^[9] 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*-Benzyloxycarbonylaminosäuren an **1a**^[4] konnten wir eindeutig das Vorliegen von elektrostatischen ($\text{Zn}^{2+} \cdots \text{O}_2\text{C}$) 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



2a X = OAc
2b X = Cl

die Enantioselektivität bei der Reaktion von chiralem **2a**^[10], 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 $c(\text{Glu})/c(\mathbf{1a})$ -Verhältnis von 2/1 zu Niederschlägen, deren wäßrige Lösungen (pH = 4.2) nach dem Entfernen des Rezeptors CD-Spektren lieferten, die für die rechtsgängige Helix charakteristisch waren. Die Hydrolyse dieser PGA-Probe^[11] lieferte ein D/L-Glutaminsäuregemisch, in dem das L-Enantiomer angereichert war (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 Metalloporphyrinrezeptoren 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 α -Helix- oder β -Faltblattbildung durch Selbstorganisation 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 ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung in CDCl_3 enthielt zwei ähnlich intensive Signale für die Diastereomere: $\text{Zn}-\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2$ ($\delta = -1.90$ [(*R*)-**1**/D-Glu], -1.58 [(*R*)-**1**/L-Glu]).
[8] E. J. Spek, Y. Gong, N. Kallenbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10773–10774.
[9] Die Bildung von Essigsäure ($\delta = 1.99$, CH_3) unter Entfernung der axialen Acetatgruppe ($\delta = -2.48$, CH_3) des Rezeptors wurde ^1H -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.

As₂(AlCp*)₃ – eine Verbindung mit polyedrischem As₂Al₃-Gerüst**

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

Seit der erstmaligen Synthese^[1] von $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ (Cp^* : Penta-methylcyclopentadienyl, C_5Me_5) wurde dieses vielseitige Reagens zur Herstellung neuer aluminiumorganischer Verbindungen genutzt. So konnten z.B. durch Umsetzung mit Selen und Tellur heterocubanartige Substanzen^[2] und durch Reaktion mit P_4 eine Verbindung hergestellt werden, in der $\text{P}_4(\text{AlCp}^*)_6$ -Einheiten vorliegen^[3]. Diese haben nicht die erwartete adamantanähnliche Struktur mit AlCp*-verbrückten 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-bipyramidale 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^[4]. Wir berichten hier über die analoge 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°C kann **1** in Form gelber Kristalle erhalten werden.

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. C. K. F. von Hähnisch, 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. Köppe zu Dank verpflichtet.