

des Lösungsmittels, Trocknen der Rückstände im Vakuum und Tempern der Proben in der isotropen Phase.

[12] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485.

[13] Bezüglich einer rechtwinklig columnaren Phase, jedoch nicht mit einer flächenzentrierten, sondern mit einer asymmetrischen Position des zweiten Moleküls siehe: G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 30.

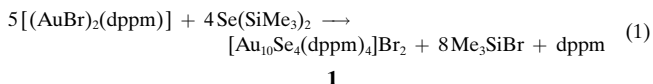
[14] Vorschlag eines der Gutachter.

## Selenverbrückte Gold(II)-Komplekationen [Au<sub>10</sub>Se<sub>4</sub>(dppm)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> und [Au<sub>18</sub>Se<sub>8</sub>(dppe)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> \*\*

Dieter Fenske,\* Timo Langetepe, Manfred M. Kappes, Oliver Hampe und Patrick Weis

Mit der Synthese und den möglichen Anwendungen von Mehrkernkomplexen beschäftigen sich eine Reihe von Arbeitsgruppen.<sup>[1]</sup> Beispielsweise wurde über Übergangsmetallkomplexe berichtet, in denen die Metallatome durch Hauptgruppenelementatome verbrückt werden.<sup>[2, 3]</sup> Hierzu gehören schwefelverbrückte Clusterkomplexe der neunten und zehnten Gruppe des Periodensystems der Elemente. Selen- oder tellurverbrückte Verbindungen werden weitaus seltener beschrieben. Gerade von chalcogenverbrückten Münzmetallmehrkernkomplexen erhofft man sich aber besondere physikalische Eigenschaften. Die etwas eingeschränkte Koordinationschemie des einwertigen Goldes ist sicher mit einer der Gründe, weshalb bisher im Vergleich der Münzmetalle sehr viel mehr Kupfer- und Silberverbindungen synthetisiert wurden.<sup>[4, 5]</sup> Eine Stabilisierung der Komplexzentren erfolgt häufig mit abschirmenden Phosphanliganden, die eine Weiterreaktion zu den binären Metallchalcogeniden verhindern. Offensichtlich sind die bisher charakterisierten Verbindungen meist metastabil, was quantenchemische Rechnungen<sup>[6]</sup> von PR<sub>3</sub>-substituierten Cu<sub>2</sub>E-Clusterverbindungen (R = organische Gruppe; E = S, Se) belegen. In letzter Zeit konnte jedoch gezeigt werden, dass auch Gold eine Vielzahl interessanter Strukturen dieser Verbindungsklasse bildet.<sup>[7]</sup> Beispiele hierfür sind [(Ph<sub>3</sub>P)Au]<sub>4</sub>S<sup>2+</sup> (Laguna et al.),<sup>[7b]</sup> [CSAu(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (Schmidbaur et al.)<sup>[7c]</sup> und [Au<sub>12</sub>S<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> (Strähle et al.).<sup>[7c]</sup> Es sind jedoch nur wenige Beispiele für chalcogenverbrückte Goldkomplexe mit zweizähligen Phosphanliganden bekannt.<sup>[8]</sup>

Im Folgenden sollen [Au<sub>10</sub>Se<sub>4</sub>(dppm)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> **1** und [Au<sub>18</sub>Se<sub>8</sub>(dppe)<sub>6</sub>]X<sub>2</sub> **2** (X = Cl: **2a**, X = PF<sub>6</sub>: **2b**, X = BPh<sub>4</sub>: **2c**), zwei bemerkenswert stabile ionische Verbindungen dieser Substanzklasse, vorgestellt werden (dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan, dppe = Bis(diphenylphosphanyl)ethan). **1** entsteht bei der Umsetzung von [(AuBr)<sub>2</sub>(dppm)] mit Se(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Form gelber Kristalle [Gl. (1)].



Die Struktur des Komplexkations in **1** wurde durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> bestimmt. Im Kation von **1** bilden acht Goldatome (Au3–Au10) ein unregelmäßiges, gewelltes Oktagon, in dessen Mitte sich zwei weitere Goldatome (Au1, Au2) befinden (Abbildung 1). Dadurch entstehen sechs Au<sub>3</sub>-Dreiecksflächen und zwei Au<sub>4</sub>-Rechtecke. Vier Dreiecksflächen (Au2, Au3, Au4; Au1, Au5, Au6; Au1, Au7, Au8; Au2, Au9, Au10) sind derart mit Selenatomen  $\mu_3$ -verbrückt, dass

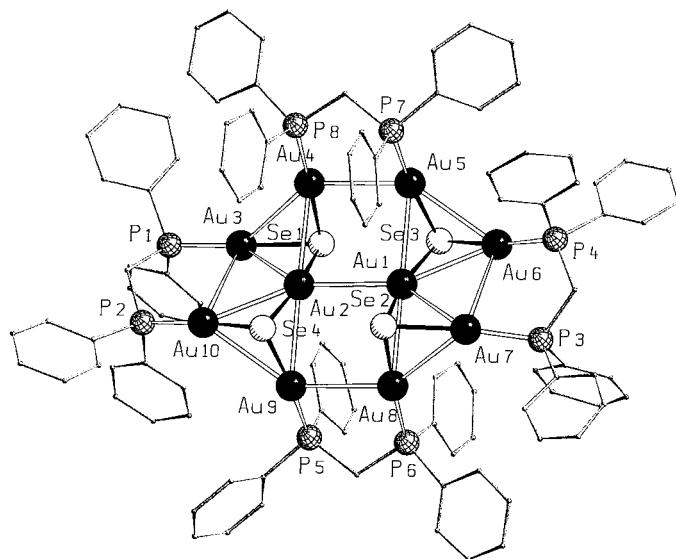


Abbildung 1. Struktur des Kations von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Au1–Au2 312.7(1), Au1–Au5 306.1(1), Au1–Se2 246.1(2), Au2–Au3 314.4(1), Au3–Au4 336.3(1), Au3–Au10, Au3–P1 227.8(6), Au3–Se1 242.9(2), Au4–Au5 309.6(1), Au4–Se1 242.3(2), Au4–P8 226.6(5), Se1–Se3 362.1(4); Au2–Se1–Au3 80.20(7), Au3–Au4–Au5 136.28(4), Au3–Au2–Au4 65.16(3), Au4–Au2–Au9 175.93(4), Se1–Au3–P1 168.5(2), Se1–Au4–P8 177.2(2), Se1–Au2–Se4 168.60(9).

sich bei den beiden benachbarten Dreiecksflächen ein Selenatom oberhalb und ein Selenatom unterhalb der mittleren Ebene der Goldatome befindet. Die so auf der gleichen Seite liegenden Selenatome (Se1, Se3 und Se2, Se4) sind über die Vierecksfläche leicht aufeinander zu gerückt. Dabei beträgt der Se1–Se3-Abstand 362.1(4) pm und der Se2–Se4-Abstand 372.4(4) pm. Die äußeren acht Goldatome (Au3–Au10) sind zusätzlich an ein Phosphoratom der dppm-Liganden gebunden. Jedes dieser acht Metallatome ist etwa linear an ein Phosphor- und ein Selenatom gebunden. Dagegen werden die inneren Goldatome (Au1, Au2) linear von zwei Selenidnachbarn koordiniert. Alle Au–Se-Abstände liegen mit 242.3(2)–246.1(2) pm im erwarteten Bereich, und die Bindungswinkel

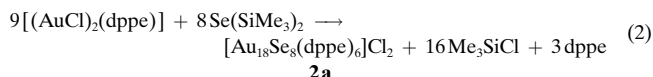
[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. T. Langetepe  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-661921  
E-mail: dieter.fenske@chemie-uni-karlsruhe.de

Prof. Dr. M. M. Kappes, Dr. P. Weis  
Institut für Physikalische Chemie II der Universität Karlsruhe  
(Deutschland)  
Dr. O. Hampe  
Institut für Nanotechnologie (INT), Forschungszentrum, Karlsruhe  
(Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) gefördert. dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan, dppe = Bis(diphenylphosphanyl)ethan.

an den Goldatomen sind mit  $164.6(1)–177.2(2)^\circ$  ein wenig kleiner als der Idealwinkel von  $180^\circ$ . Alle Au-Se-Au-Winkel sind kleiner als  $90^\circ$  ( $76.3(1)–87.8(1)^\circ$ ). Aufgrund der langen Au-Au-Abstände von  $303.1(2)–336.3(2)$  pm kann man nicht von bindenden Wechselwirkungen ausgehen.

Bei der Reaktion von  $[(\text{AuCl})_2(\text{dppe})]$  mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  in Dichlormethan bilden sich beim anschließenden Überschieben mit *n*-Heptan orangefarbene Kristalle von **2a** in einer Ausbeute von 90% [Gl. (2)]. Eine weitere Umsetzung von **2a** mit  $\text{KPF}_6$  oder  $\text{NaBPh}_4$  führt zur Bildung von **2b** bzw. **2c**. Bei **2a–c** handelt es sich um ionische Verbindungen, die aus einem Komplexkation und davon isolierten Anionen bestehen.



Einkristalle von **2a** wurden röntgenographisch charakterisiert.<sup>[9]</sup> Die Molekülstruktur des Kations von **2a** ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Bezogen auf das Gerüst der Schweratome verläuft durch die Selenatome Se1 und Se2 eine

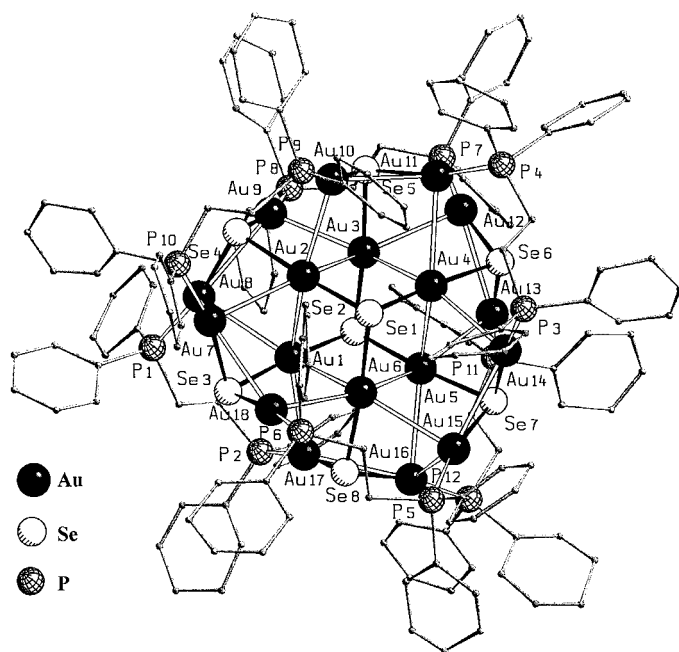


Abbildung 2. Struktur des Kations von **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : Au1–Au2 294.3(2), Au1–Au8 312.4(2), Au1–Se2 246.3(4), Au1–Se3 247.8(4), Au7–Se3 245.4(4), Au7–P10 228.2(9); Au1–Se2–Au3 96.5(1), Au2–Au1–Au6 76.9(1), Au2–Au1–Se2 93.4(1), Au7–Se3–Au18 79.6(1), Se2–Au1–Se3 174.3(1), Se3–Au7–P10 166.9(2).

pseudo-dreizählige Achse. Im Komplexkation in **2** liegen zwei  $[\text{Au}_9\text{Se}_4(\text{dppe})_3]$ -Teilkomplexe ineinander verzahnt vor, sodass im Zentrum des Mehrkernkomplexes ein verzerrtes  $\text{Au}_6\text{Se}_2$ -Heterocubangerüst entsteht, das von den Atomen Au1–Au6, Se1 und Se2 gebildet wird. Diese zentrale  $\text{Au}_6\text{Se}_2$ -Einheit wird von zwölf weiteren Goldatomen umgeben, die an die Phosphoratome der sechs dppe-Liganden koordiniert sind. Innerhalb der  $\text{Au}_6\text{Se}_2$ -Heterocubaneinheit betragen die

Au-Au-Abstände  $294.0(2)–300.2(2)$  pm. Zu den daran gebundenen äußeren Goldatomen findet man dagegen Werte von  $294.8(2)–315.3(2)$  pm. Die Au-Au-Abstände von Au7–Au18 liegen im Bereich von  $310.3(3)–332.7(3)$  pm. Wie Se1 und Se2 wirken auch die Selenliganden der Peripherie des Kations als  $\mu_3$ -Brücken zu den daran gebundenen Goldatomen. Die Au-Se-Abstände betragen dabei für Se1 und Se2  $244.7(4)–246.3(4)$  pm. Bei den peripheren Selenatomen findet man drei kurze Abstände von  $243.0(3)–248.1(3)$  pm für bindende Wechselwirkungen. Zusätzlich bestehen aber noch zwei schwache Wechselwirkungen zu den benachbarten Goldatomen ( $332.4(4)–373.7$  pm). Auch bezüglich der Au-Se-Au-Bindungswinkel besteht ein Unterschied zwischen den Selenatomen der  $\text{Au}_6\text{Se}_2$ -Gruppe und den übrigen  $\mu_3$ -Se-Liganden. Für Se1 und Se2 betragen diese Winkel  $96.0(1)–97.3(1)^\circ$ . An den restlichen Selenliganden findet man dagegen Werte von  $78.6(1)–102.8(1)^\circ$ . Diese Beobachtung wurde auch bei anderen Verbindungen dieses Typs gemacht.<sup>[7b,f]</sup> Wenn man die Au-Au-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt, ist jedes Goldatom verzerrt linear von zwei Selen- oder einem Selen- und einem Phosphorliganden koordiniert. Die inneren sechs Goldatome (Au1–Au6) sind nur durch Selenatome koordiniert. Alle Se-Au-Se-Winkel dieser Goldatome liegen zwischen  $173.8(1)$  und  $179.9(1)^\circ$ . Die restlichen zwölf Goldatome (Au7–Au18) sind mit Se-Au-P-Winkeln von  $166.9(1)$  bis  $173.0(2)^\circ$  an ein Selen- und ein Phosphoratom gebunden. Die Au-Se-Abstände ( $243.0(3)–248.1(3)$  pm) sind typisch für derartige mehrkernige Komplexe. Die Au-Au-Abstände ( $294.0(2)–332.7(3)$  pm) ähneln den intramolekularen Au-Au-Abständen in  $[\{\mu\text{-Au}_2(\text{dppf})\}\{\text{S}[\text{Au}_2(\text{dppf})]\}_2][\text{OTf}]_2$  ( $290.5–327.2$  pm; dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen, OTf = Trifluormethansulfonat (Triflat)).<sup>[8b]</sup> Die Strukturbestimmungen von **2a–c** erwiesen sich als sehr problematisch, da als Folge des mitkristallisierenden und fehlgeordnetem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine Zuordnung der Anionen nicht möglich war.

Die Frage nach dem Ladungszustand und dem Gegenion der Verbindung **2b** konnte mit Hilfe von Elektrospray-Ionisations(EESI)-Massenspektrometrie<sup>[11]</sup> unter Verwendung eines hochauflösenden FT-ICR-Massenspektrometers<sup>[12]</sup> eindeutig geklärt werden.

Abbildung 3 zeigt das Kationen-Massenspektrum von **2b**, das von einem einzigen Peak beherrscht wird. Im Einschub ist das hochaufgelöste Messsignal der simulierten Isotopomenverteilung gegenübergestellt. In sehr guter Übereinstimmung findet man eine Verteilung, die bei  $m/z$  3283.89 zentriert ist und als Dikation  $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6]^{2+}$  identifiziert werden kann. Der Komplexkern folgt also formal den klassischen Valenzvorstellungen einer Gold(+I)- und Selen(–II)-Verbindung. Die tatsächliche Ladungsverteilung innerhalb des Clusters und ob in diesem Komplex eine mögliche  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkung vorliegt, wie für zweikernige Goldkomplexe<sup>[10]</sup> beschrieben wird, ist momentan Gegenstand weiterer spektroskopischer Experimente sowie notwendiger Ab-initio-Rechnungen.

Das Anionen-Massenspektrum von **2b** zeigt lediglich den  $\text{PF}_6^-$ -Peak. Dies bedeutet, dass dieses Molekülanion nach vollständiger Metathesereaktion im Kristallgitter eingebunden wird.

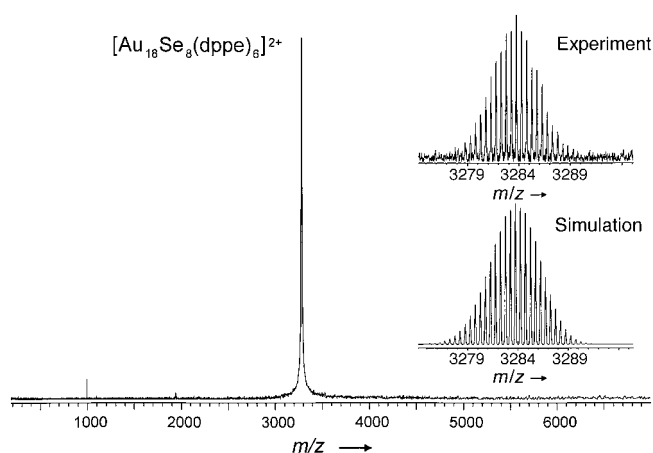


Abbildung 3. Das ESI-Massenspektrum von **2b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Bereich von  $m/z$  200–7000; Einschub: der hochaufgelöste Molekülpeak in Experiment und Simulation.

Mittels Elektrospray-Ionisation gelang es also, eine anorganische, ionische Verbindung mit einer Molekülmasse von etwa  $6568 \text{ g mol}^{-1}$  nahezu fragmentationfrei in die Gasphase zu überführen.

In einem zweiten massenspektrometrischen Experiment wurde das Dikation von **2b** durch stoßinduzierte Fragmentierung mit Argon untersucht. Man findet, dass der bevorzugte Dissoziationsweg eine Spaltung des Komplexgerüsts in zwei einfach geladene Bruchstücke,  $[\text{Au}_5\text{Se}_2(\text{dppe})_2]^+$  und  $[\text{Au}_{13}\text{Se}_6(\text{dppe})_3]^+$ , unter Verlust nur eines Liganden ist. Daraus folgt unmittelbar, dass die Bindungsenergie der Au-Se-Bindung der einer Au-Phosphan-Bindung ähneln muss. Eine detaillierte Untersuchung des Dissoziationsverhaltens dieses Mehrkernkomplexes ist Thema einer weiteren Publikation.<sup>[13]</sup>

Das Ergebnis lässt darauf schließen, dass das Gerüst des Kations von **2** besonders stabil sein sollte. Des Weiteren fällt auf, dass **2** sich nur gezielt in bestimmten Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , DMF oder Pyridin löst. Der Komplex ist luft- und hydrolysestabil und zersetzt sich erst oberhalb von  $80^\circ\text{C}$ .

Umsetzungen mit  $\text{Me}_3\text{SiSeR}$  ( $\text{R} = \text{Et}$ ,  $i\text{Pr}$ ,  $t\text{Bu}$ ,  $n\text{Bu}$ ) mit  $[(\text{AuCl})_2(\text{dppe})]$  führen immer zu **2a**, d.h., es werden in diesen Umsetzungen immer die Se-C-Bindungen gespalten. Offenbar ist das Kation in **2** energetisch so bevorzugt, dass es nicht gelang, Molekülstrukturen mit  $\text{SeR}^{1-}$ -Liganden auf diese Art zu erhalten.

Neben dieser Verbindung konnten mittlerweile auch schon isostrukturelle Au-Te-Verbindungen mit dppe-, dppa- und dppb-Liganden synthetisiert werden (dppa = Bis(diphenylphosphanyl)ethin, dppb = Bis(diphenylphosphanyl)butan).

Die Reaktion von Goldhalogenid-Phosphankomplexen mit silylierten Selenderivaten führt zu sehr stabilen mehrkernigen Goldkomplexen. Durch Kristallstrukturuntersuchungen konnten folgende Komplexe aufgeklärt werden:  $[\text{Au}_{10}\text{Se}_4(\text{dppm})_4]\text{Br}_2$ ,  $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6][\text{BPh}_4]_2$ ,  $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6][\text{PF}_6]_2$ . Elektrospray-Ionisations-massenspektrometrische Untersuchungen von  $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6][\text{PF}_6]_2$  **2b** beweisen die außerordentliche Stabilität der Verbindung. Durch Kollision mit Argon tritt ein Zerfall in drei Fragmente ein.

### Experimentelles

**1:** 1 mmol (940 mg)  $[(\text{AuBr})_2(\text{dppm})]$  wird in 10 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur mit 1 mmol (0.25 mL)  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  versetzt. Die leicht gelbe Lösung wird nach 2 h Rühren mit 10 mL *n*-Heptan überschichtet. Es entstehen schwach gelbe Kristalle von **1** in 67 % Ausbeute.

**2:** 1 mmol (860 mg)  $[(\text{AuCl})_2(\text{dppe})]$  wird in 10 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur mit 0.88 mmol (0.22 mL)  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  versetzt. Die Lösung wird innerhalb von 5 min orangefarben. Nach 4 h Rühren wird die entstandene Lösung mit 10 mL *n*-Heptan überschichtet. Innerhalb eines Tages wachsen orangefarbene, nadelförmige Kristalle aus der Lösung, die dabei farblos wird. Man erhält **2a** in 90 % Ausbeute. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und die Kristalle werden erneut in 10 mL Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 2 mmol  $\text{KPF}_6$  oder  $\text{NaBPh}_4$  und 2 h Rühren wird die Lösung vom Feststoff abpipettiert und mit 10 mL *n*-Heptan überschichtet. Man erhält ebenfalls orangefarbene Kristalle von **2b** bzw. **2c** in 75 % Ausbeute.

Die Au-, Se-, P- und C-Analysen von **1** und **2a–c** entsprechen den angegebenen Formeln.

Eingegangen am 14. Dezember 1999 [Z14391]

- [1] *Clusters and Colloids. From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**.
- [2] Siehe z.B.: a) L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1037; b) I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 637; c) J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 353.
- [3] a) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 993; b) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1277.
- [4] a) H. W. Roesky, T. Gries, P. G. Jones, K.-L. Weber, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1781; b) S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1455; c) V. W. W. Yam, W. K. Lee, T. F. Lai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1571; d) P. J. Bonasia, G. P. Mitchell, F. J. Hollander, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1797; e) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, C. R. Wang, K. K. Cheung, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5116; f) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, 19, 209.
- [5] a) D. Fenske, H. Krautscheid, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1303; b) S. Dehnen, D. Fenske, A. C. Deveson, *J. Cluster Sci.* **1996**, 7, 351; c) S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1407; d) A. C. Deveson, S. Dehnen, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4491; e) J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1997**, 1837; f) D. Fenske, N. Zhu, T. Langetepe, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2639.
- [6] a) S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 746; b) A. Schäfer, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10686; c) S. Dehnen, A. Schäfer, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 429.
- [7] a) P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2777; b) C. Lensch, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 944; c) G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 715; d) P. G. Jones, C. Thöne, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1975; e) I. Schröter, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1991**, 123, 2161; f) S. P. Huang, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 787; g) H. Schmidbaur, A. Kolb, E. Zeller, A. Schier, H. Beruda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1575; h) F. Canales, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 769; i) H. K. Yip, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2333.
- [8] a) S. Hofreiter, M. Paul, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 901; b) F. Canales, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4839; c) V. W. W. Yam, E. C. C. Cheng, K. K. Cheung, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 197.

- [9] Röntgenstrukturanalysen: STOE-IPDS ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung); Datensammlung und Verfeinerung (SHELXS-86, SHELXL-93); empirische Absorptionskorrektur (Habitus). **1**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z=4$ , Gitterkonstanten (190 K):  $a=1086.0(2)$ ,  $b=4054.0(8)$ ,  $c=2916.0(6)$  pm,  $\beta=92.58(3)^\circ$ ,  $V=12825.5(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)=13.498 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}}=46.38^\circ$ , 19923 Reflexe, davon 12783 unabhängige Reflexe, 12759 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , 1233 Parameter (Au, Se, P anisotrop, C isotrop); max. Restelektronendichte  $3.3 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ;  $R_1=0.05$ ;  $wR_2=0.15$ . **2a**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $Z=4$ , Gitterkonstanten (200 K):  $a=1779.1(4)$ ,  $b=3987.7(8)$ ,  $c=2934.8(6)$  pm,  $\beta=92.37(3)^\circ$ ,  $V=20803 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)=14.433 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}}=46.52^\circ$ , 28286 Reflexe, davon 28282 unabhängige Reflexe, 22915 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , 1077 Parameter (Au, Se, P anisotrop, C isotrop); max. Restelektronendichte  $8.5 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ;  $R_1=0.10$ ;  $wR_2=0.27$ . Der schlechte  $R$ -Wert hängt mit den stark fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen, die nicht zugeordnet werden konnten, zusammen. Eine Lokalisierung der Anionen war ebenfalls nicht möglich. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-140363 (**1**) und -140364 (**2a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] W.-F. Fu, K.-C. Chan, V. M. Miskowski, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2783.
- [11] a) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 46; b) *Electrospray Ionization Mass Spectrometry* (Hrsg.: R. B. Cole), Wiley, New York, **1997**, zit. Lit.
- [12] Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonance (FT-ICR)-Massenspektrometrie: A. G. Marshall, P. B. Grobans, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 215A.
- [13] P. Weis, O. Hampe, M. M. Kappes, T. Langetepe, D. Fenske, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Ionenkanalbildende Peptaibole sind hochwirksame Elicitoren des pflanzlichen Sekundärstoffwechsels und der Rankenkrümmung\*\*

Jürgen Engelberth, Thomas Koch, Frank Kühnemann und Wilhelm Boland\*

Mikroorganismen und herbivore Insekten induzieren in vielen Pflanzen charakteristische lokale und/oder systemische Abwehrreaktionen. Dazu zählen die De-novo-Biosynthese von Phytoalexinen und, typisch für Insektenfraß, die Emission von Duftstoffen, die als Kairomone für Wechselwirkungen

mit anderen Organismen über weite Distanzen dienen können.<sup>[1, 2]</sup> Die molekularen Grundlagen der Erkennung von Infektionsvorgängen oder Fraßschäden durch den pflanzlichen Organismus sind nur unvollständig bekannt. Abgesehen vom mechanischen Schaden kommt vor allem den nieder- und hochmolekularen (Salivar)komponenten des attackierenden Organismus Bedeutung als Elicitoren von Abwehrreaktionen zu. Letztere vermögen direkt oder rezeptorvermittelt die Ionenpermeabilität<sup>[3]</sup> der Plasmamembran zu verändern und ein komplexes Netzwerk intrazellulärer Folgereaktionen auszulösen; am Ende steht die De-novo-Synthese von Abwehrsubstanzen. Die außerordentliche Bedeutung von Ionenkanälen für Elicitor-induzierte Abwehrreaktionen wurde bereits für einen Oligopeptidelicitor<sup>[4]</sup> an Petersilienzellkulturen demonstriert. Ebenso induzieren Oligogalacturonide<sup>[5]</sup> über Ionenkanäle die Biosynthese von Phytoalexinen in Tabakzellkulturen, und kürzlich wurde an künstlichen Lipidmembranen die Fähigkeit zur Kanalbildung einiger Protein-elicitoren nachgewiesen.<sup>[6]</sup>

Außer makromolekularen Elicitoren sind auch niedermolekulare, peptidische Antibiotika mit ausgeprägt membran-depolarisierenden Eigenschaften bekannt.<sup>[7]</sup> Charakteristisch für den Aufbau solcher überwiegend aus Pilzen stammenden Verbindungen aus der Gruppe der Peptaibole sind ein N-acylierter Terminus, der Einbau von  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure (AIB) und ein zum  $\alpha$ -Aminoalkohol reduzierter C-Terminus. Besonders häufig sind Peptaibole mit 18 bis 20 Aminosäureresten wie Alamethicin,<sup>[7]</sup> Ampullosporin,<sup>[8]</sup> und Chrysospermin.<sup>[9]</sup> Kleinere Peptide mit 15 und 16 Aminosäureresten wie Antiamoebin<sup>[10]</sup> sind ebenfalls bekannt. Ihre antibiotische Wirkung beruht auf ihrer Fähigkeit,  $\alpha$ -helicale Strukturen zu bilden, die in biologischen Membranen als Oligomere zu spannungs(un)abhängigen Kanälen oder Poren aggregieren können.<sup>[7, 11]</sup> Da die Induktion der Phytoalexinbiosynthese, wie zuvor erwähnt, an Ionenflüsse gekoppelt sein kann,<sup>[3, 4]</sup> veranlasste uns diese spezielle Fähigkeit der Peptaibole, ihren möglichen Einfluss auf den pflanzlichen Sekundärstoffwechsel zu untersuchen.

Hier zeigen wir erstmals, dass fungale Peptaibole als hochwirksame Elicitoren mit Wirkung auf unterschiedliche Stoffwechselwege, etwa auf die Freisetzung von Ethylen oder die Bildung von flüchtigen Substanzen (Kairomonen), angesehen werden können. Auch die Spiralisierung von Ranken wird durch diese Substanzen äußerst effektiv ausgelöst.

Als repräsentative Modellverbindung mit ausgeprägt kanalbildenden Eigenschaften wurde Alamethicin (ALA) gewählt, das von *Trichoderma viride*, einem weit verbreiteten Bodenzpilz, als eine komplexe Mischung homologer Peptaibole produziert und ausgeschieden wird. Die Hauptkomponenten enthalten acht Aib- und zwei Prolinreste.<sup>[7, 11]</sup> Der N-Terminus ist acyliert, den C-Terminus bildet Phenylalaninol (Tabelle 1). ALA bildet in (Bio)membranen als Octamer spannungsabhängige Kanäle mit hoher Leitfähigkeit.<sup>[7, 11]</sup>

Wird ein frisch geschnittener Trieb der Limabohne (*Phaseolus lunatus*) als Modellsystem in eine Lösung mit ALA ( $5 \mu\text{M}$ ) gestellt,<sup>[12]</sup> lässt sich als erste Reaktion der Pflanze bereits nach ca. 3 h durch Photoakustikspektroskopie<sup>[13, 14]</sup> eine deutliche Emission von Ethylen feststellen. Sie erreicht

[\*] Prof. Dr. W. Boland, Dr. J. Engelberth, Dipl.-Chem. T. Koch  
Max-Planck-Institut für Chemische Ökologie  
Carl-Zeiss-Promenade 10  
07745 Jena  
Fax: (+49)3641-64-3670  
E-mail: Boland@ice.mpg.de  
Dr. F. Kühnemann  
Institut für Angewandte Physik der Universität  
Wegelerstraße 8, 53115 Bonn

[\*\*] Wir danken Herrn Prof. U. Gräfe (Hans-Knöll-Institut für Naturstoffforschung, Jena) für seine großzügige Unterstützung dieser Arbeit mit den Peptaibolen Ampullosporin A, Bergofungin A–C und Chrysospermin. Herrn Dr. T. Nürnberger (Institut für Pflanzenbiochemie, Halle) danken wir für die Synthese von Systemin.