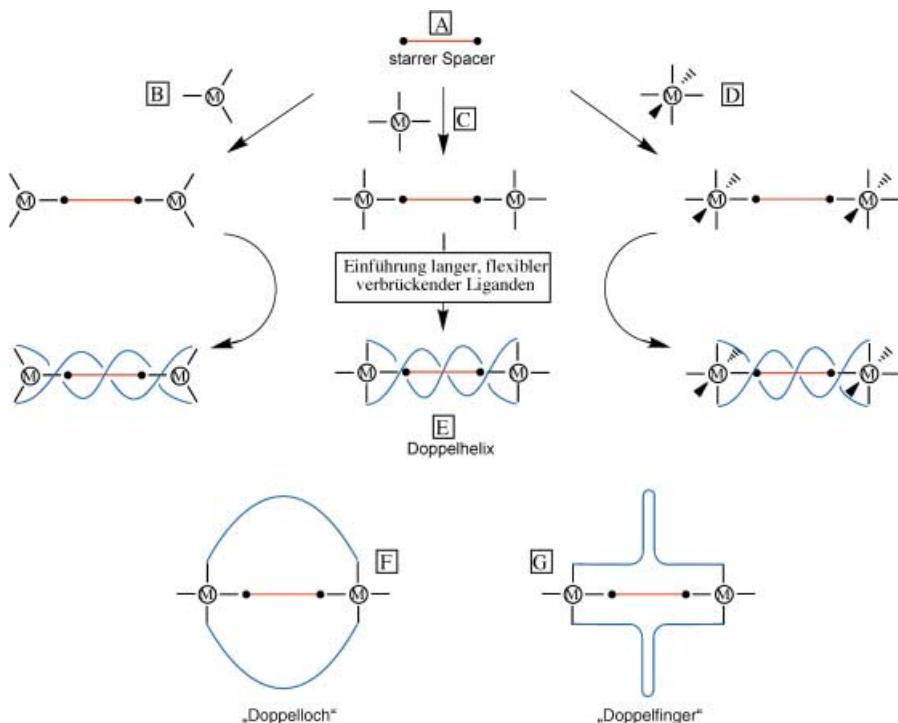


Von sp^3 -Kohlenstoff-Helices umgebene sp -Kohlenstoffketten: eine Klasse von Molekülen, die durch Selbstorganisation zugänglich und Modell-verbindungen für „isolierte“ molekulare Bauelemente sind**

Jürgen Stahl, James C. Bohling, Eike B. Bauer, Thomas B. Peters, Wolfgang Mohr, José M. Martín-Alvarez, Frank Hampel und John A. Gladysz*

DNS war die erste chemische Substanz, deren Struktur als Doppelhelix erkannt wurde. Dieses Strukturmotiv, das sowohl Informationen speichern (z. B. den genetischen Code) als auch funktionelle Abschnitte im Inneren schützen kann, ist mittlerweile in einer Vielzahl von Molekülen, die sich nicht in der Natur finden, nachgebaut worden.^[1-6] Viele dieser Moleküle sind Koordinationsverbindungen und werden häufig als „Helicate“ bezeichnet.^[3, 4] Unseres Wissens zeichnen sich alle bis heute bekannten Moleküle mit Doppelhelix durch bindende Wechselwirkungen zwischen den Helixsträngen (z. B. Wasserstoffbrücken) aus, oder sie weisen kovalente Bindungen zu Metallzentren auf, die als Template in den Strängen angeordnet sind. Faktoren, die eine Komplementarität begünstigen oder erzwingen – genauer: das „Programmieren“^[1] oder „Kodieren“ von spezieller Information struktureller oder konformativer Natur^[7] – werden hierbei als notwendig erachtet. Wir fragten uns, ob es möglich ist, Doppelhelix-Moleküle ohne solche konventionellen Bindungselemente oder Triebkräfte zu entwerfen, sodass sie im extremsten Sinn quasi „nach Belieben“ die Struktur einer Doppelhelix bilden.

Unsere Strategie war die folgende: Zunächst nimmt man einen starren, linearen Verbindungsstab **A**, wie in Schema 1 gezeigt. Solche Bausteine spielen eine tragende Rolle bei der Entwicklung von molekularen Bauelementen und in der Nanochemie.^[8, 9] Der fundamentalste und schlankste Vertre-



Schema 1. Geometrische Analyse: Repräsentative Endgruppen **B**, **C** und **D**, die Doppelhelix-Anordnungen beweglicher, verbrückender Liganden um einen starren Spacer-Liganden **A** ermöglichen.

ter wäre eine Kette von sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen.^[10, 11] An jedes Ende kann nun ein Atom geknüpft werden, das über mindestens zwei zusätzliche, symmetrisch zum Stab angeordnete Bindungsmöglichkeiten verfügt. Wie in Schema 1 als **B–D** exemplarisch gezeigt, bieten sich Übergangsmetalle hierfür an. An den Endgruppen könnten zwei (und manchmal mehr) lange, bewegliche Ketten verankert werden, etwa Polymethylen- oder Polydifluormethylen-Segmenten (CH_2)_n bzw. (CF_2)_n.

Sind alle kovalenten Bindungen eingeführt, stellt sich die Frage nach der Konformation. Werden sich die beweglichen Ketten um den starren Stab wickeln, und so eine Doppelhelix bilden (**E**, Schema 1), oder werden andere Konformationen wie „Löcher“ (**F**) oder „Finger“ (**G**) bevorzugt? Da monocyclische Kronenether und verwandte Makrocyclen selten Konformationen mit Löchern aufweisen,^[12] verworfen wir Möglichkeit **F**. Anhand von Kalottenmodellen verschiedener Zielverbindungen konnten wir die mögliche Zahl von Dreihungen im helicalen Konformer **E** abschätzen. Wurden die beweglichen Ketten zu kurz, so waren Verdrillungen oder fingerartige Ausstülpungen nicht mehr möglich.

Solche Zielstrukturen verfügen über potentielle praktische Anwendungen, die grundsätzlich bemerkenswert sind. Moleküle, in denen ungesättigte Liganden zwei Übergangsmetallzentren überbrücken, können oft in mehr als einer Oxidationsstufe vorliegen, und von diesen kann jede eine Reihe von Charge-Transfer-Phänomenen zeigen, die sich von optischen Übergängen bis zu photoinduziertem Elektronentransfer oder von Hyperpolarisierbarkeit bis hin zu Elektronenendlokalisation in Radikalionen erstrecken können.^[13] Solche Eigenschaften werden in der nichtlinearen Optik, verschie-

[*] Prof. Dr. J. A. Gladysz, Dipl.-Chem. J. Stahl, Dipl.-Chem. E. B. Bauer, Dipl.-Chem. W. Mohr, Dr. F. Hampel
Institut für Organische Chemie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-85-26865
E-mail: gladysz@organik.uni-erlangen.de

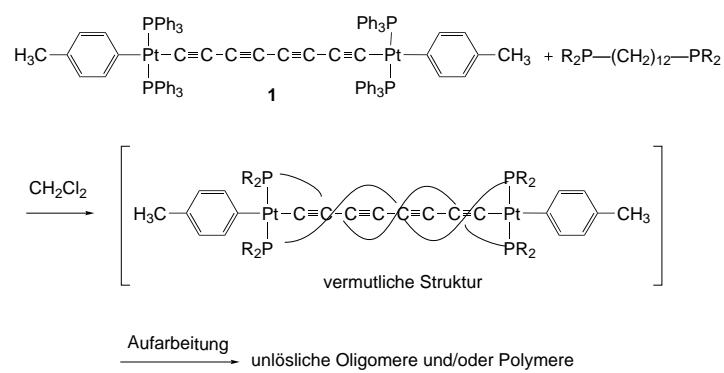
Dr. J. C. Bohling, Dr. T. B. Peters, Dr. J. M. Martín-Alvarez
Department of Chemistry
University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 583), Johnson Matthey PMC (Platin-Spende), dem Ministerio de Educación y Ciencia und der Fulbright Commission (Stipendien, J.M.M.-A.) für finanzielle Unterstützung und Dr. A. M. Arif für die Mithilfe bei einer Kristallstrukturanalyse.

denen von der Lichtquantenausbeute abhängigen Anordnungen und in vielen Arten molekularer Funktionselemente genutzt. In Form von sp-Kohlenstoffbrücken konnten Ketten mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, entsprechend einem Metall-Metall-Abstand von drei Nanometern, realisiert werden.^[11e] Allerdings nehmen die Stabilitäten von geladenen und/oder radikalischen Oxidationsstufen dramatisch mit der Kettenlänge ab, was viele Anwendungen dieser drahtartigen Systeme verhindert. Wir nahmen an, dass die Doppelhelix in **E** die oft empfindliche Brücke abschirmen und schützen sollte, ähnlich wie bei der Isolierung von elektrischen Drähten im Haushalt.^[14]

Wir beschreiben hier die erfolgreiche Synthese einer Familie von Platinkomplexen mit sp-Kohlenstoffketten $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_m\text{Pt}]$ und mit der Doppelhelix-Struktur **E**. Zwei Synthesewege werden vorgestellt. Der erste umfasst eine neuartige Abfolge von Reaktionen mit „hohem Risiko“, die die Kunst der vorausgeplanten, zielgerichteten Synthese neuer Materialien in der Organometallchemie voranbringt. Der zweite kann als koordinationsgesteuerte „Selbstorganisation“ gesehen werden, der technisch einfache Synthesen für Nano-Funktionsmaterialien ermöglichen könnte.

Bei den ersten Versuchen nutzten wir den $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{Pt}]$ -Komplex **1** (Schema 2),^[15] der eine Tetrain-Brücke mit acht Kohlenstoffatomen und planar-quadratische Endgruppen aufweist. Bei einem verwandten $[\text{PtC}\equiv\text{CPt}]$ -Komplex war gezeigt worden, dass Phosphanaustausch leicht stattfindet.^[16] Reaktionen von **1** mit Diphosphanen, bei denen die Phosphoratome durch bewegliche Brücken von 12 sp³-Kohlenstoffatomen voneinander getrennt sind, finden schon unterhalb der Raumtemperatur schnell statt. Wie durch ³¹P-NMR-Spektroskopie und Dünnenschichtchromatographie gezeigt wurde, bildete sich nur ein Produkt. Wurden die Lösungen jedoch eingeeengt, entstand ein unlösliches, vermutlich oligomeres oder polymeres Material. Nur ein kleiner Anteil

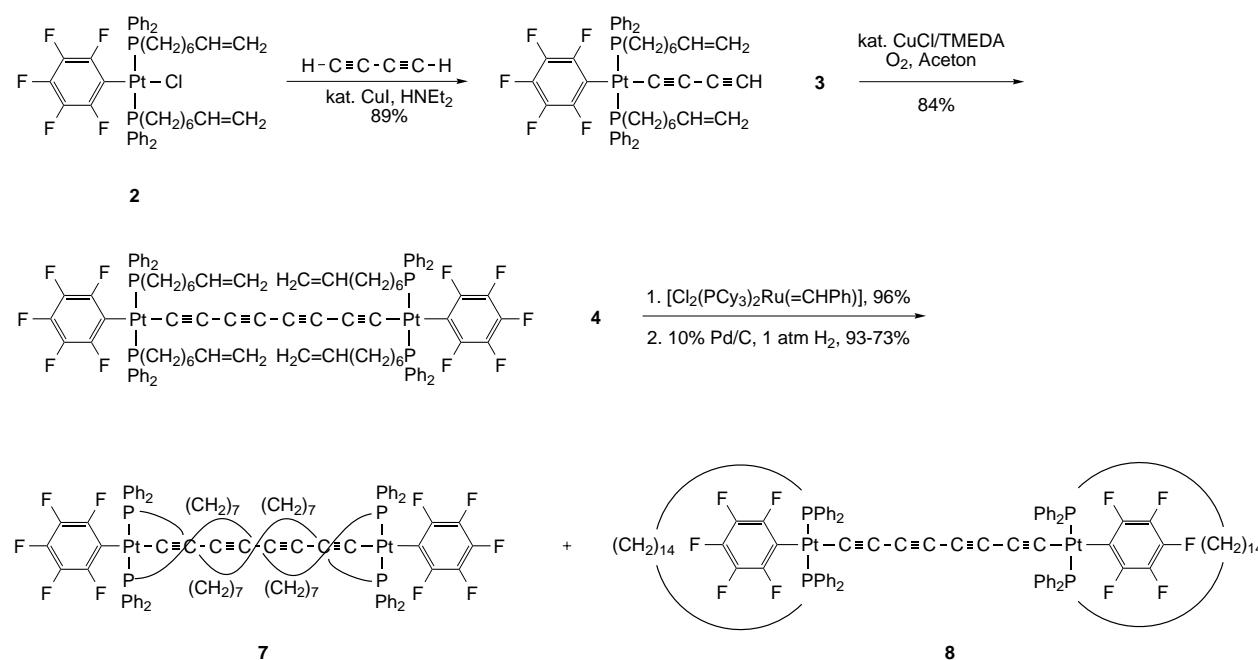


Schema 2. Erster Syntheseansatz für Doppelhelix-Komplexe.

hiervon konnte wieder in Lösung gebracht werden. Einige Monoplatinkomplexe makrocyclischer Diphosphane oligomerisieren ebenfalls.^[17]

Die Ansätze der nächsten Generation gingen von zwei neuen Designelementen aus. Als erstes wurden die *p*-Tolyl-Liganden am Platinzentrum durch Pentafluorphenyl(C₆F₅)-Liganden ersetzt. Dies geschah in der Absicht, die Lewis-Acidität des Platinzentrums zu erhöhen und die Phosphan-Dissociation als vermeintlichen Schlüsselschritt der Oligomerisierung zu erschweren. Im nächsten Schritt wurden die Diphosphanbrücken nicht durch Austausch, sondern innerhalb der Koordinationssphäre durch Verknüpfung *funktionalisierter* Monophosphanliganden gebildet. Dementsprechend wurde der Monoplatinkomplex **2** (Schema 3), dessen Phosphanligand eine Hexamethylenvinylgruppe (CH₂)₆CH=CH₂ enthält, wie beschrieben^[18] synthetisiert.

Wie in Schema 3 gezeigt, wurde **2** in den $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{Pt}]$ -Komplex **4** überführt. Wir befürchteten, dass der erste Schritt (Reaktionsbedingungen für die Synthese von **1**) durch die Vinylgruppen der Phosphanliganden beeinträchtigt werden



Schema 3. Synthese eines Doppelhelix-Komplexes durch C=C-Metathese.

könnte. Es gab jedoch kein Problem, und der 1,3-Butadiinyl-Komplex **3** wurde in 89 % Ausbeute erhalten. Eine oxidative Kupplung wurde unter den standardisierten Hay-Bedingungen für terminale Alkine versucht. Konkurrenzreaktionen mit den Vinylgruppen schienen hier sogar noch wahrscheinlicher zu sein, aber **4** wurde in 84 % Ausbeute isoliert.

Dann wurde nach einer Methode zur Verknüpfung der Vinylgruppen gesucht. Es schien möglich, die Alken-Metathese anzuwenden, die in verschiedenen Metall-Koordinationssphären durchgeführt werden kann.^[18] Der Mechanismus beinhaltet jedoch eine an den Katalysator gebundene Alkyldien-Einheit ($\text{RCH}=\text{M}$), die im Prinzip auch mit Alkinen reagiert – wie durch den breiten Einsatz der En/In-Metathese in der Organischen Synthese belegt ist.^[19] Eine Addition kann entweder an die $\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ - (erwünscht) oder an die $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{Pt}]$ -Einheit (unerwünscht) stattfinden. Weiterhin sind zwei isomere Produkte möglich: eines, bei dem die Phosphanliganden, die von zwei gegenüberliegenden Platinatomen stammen, miteinander verknüpft sind (**5**, erwünscht, ähnelt **7**), und eines, bei dem die Phosphanliganden desselben Platinatoms ein ungewöhnliches, *trans*-koordiniertes Diphosphoran bilden (**6**, unerwünscht, ähnelt **8**). Statistisch gesehen ist die Bildung der ersten Spezies doppelt so wahrscheinlich, aber die Möglichkeit der Bildung der zweiten Spezies wurde explizit gezeigt.^[18]

Die Reaktion von **4** mit dem Grubbs-Metathesekatalysator^[20] ergab ein Gemisch von Verbindungen (96%). Die physikalischen Daten stimmten mit denjenigen einer Mischung aus *cis*- und *trans*- $\text{C}=\text{C}$ -Isomeren von **5** und/oder **6** überein. Um die Analyse zu vereinfachen, wollten wir die $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen hydrieren, ohne die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen anzugehen. Es gab keine Anhaltspunkte für solch eine Selektivität, aber eine Standardmethode ergab ausschließlich $\text{C}=\text{C}$ -Hydrierung (Schema 3; 93 %), wie durch massenspektrometrische und NMR-Analysen nachgewiesen wurde. Wir betrachten dies als Beweis dafür, dass die sp-Kohlenstoffkette durch die sp³-Kohlenstoffketten abgeschirmt wird. Bis zu fünf ³¹P-NMR-Signale wurden beobachtet, die auf die Anwesenheit von Metatheseprodukten höherer Ordnung, die im Massenspektrum nicht sichtbar waren, hinweisen. Nach der Chromatographie wurde eine kristalline Verbindung in 32 % Ausbeute erhalten, die, wie unten gezeigt wird, die gewünschte Struktur **7** hat. Eine authentische Probe von **8** (Schema 3) mit *trans*-koordinierten Diphosphanen wurde über eine andere Route unabhängig synthetisiert.^[21] Die NMR-Analysen von Produktgemischen zeigten ähnliche Mengen an **7** und **8**.

Die Kristallstrukturen sowohl von Benzol- als auch von Toluol-Sesquisolvaten von **7** wurden bestimmt.^[22] Abbildung 1 zeigt fünf Ansichten (**H**–**L**) des jeweils gefundenen Doppelhelix-Motivs. Die Ebenen der Platinenden (P-Pt-P/Pt) schließen Winkel von 196.5° ein – mehr als eine halbe Umdrehung. Die Ansichten **I** und **J** zeigen **7** parallel zu bzw. senkrecht stehend auf den Ebenen des C_6F_5 -Rings, wobei die Phenylringe und Wasserstoffatome nicht wiedergegeben sind. Die Ansichten **K** und **L** entsprechen **I** bzw. **J**, aber mit allen Atomen. Die sp- und sp³-Kohlenstoffketten winden sich in einem Abstand umeinander, der etwas größer als die Summe ihrer Van-der-Waals-Radien ist. Die Abschirmung der sp-Kette ist bei **K** erheblich, bei **L** aber weniger ausgeprägt, weil

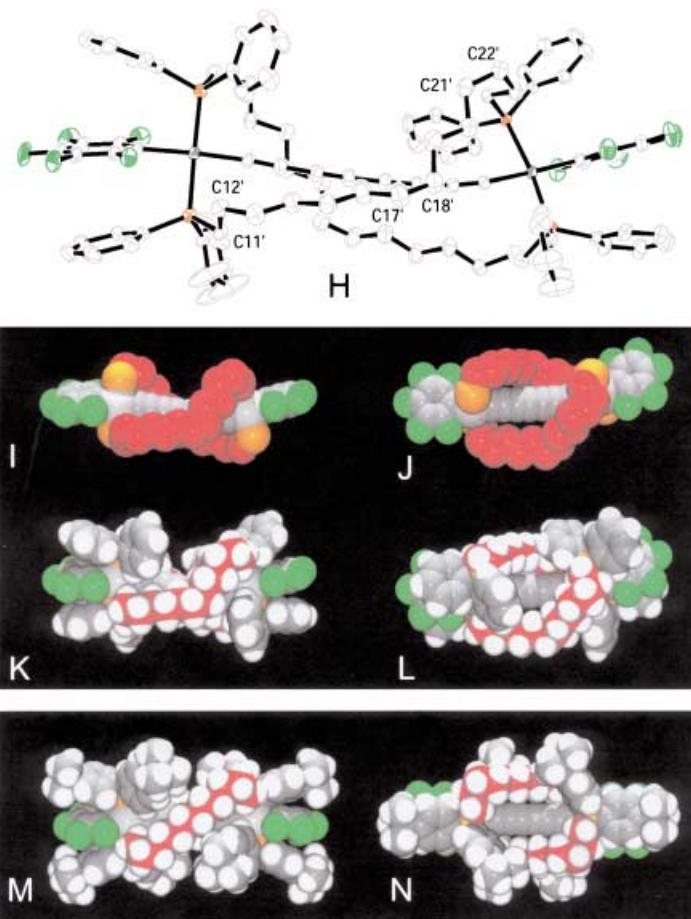
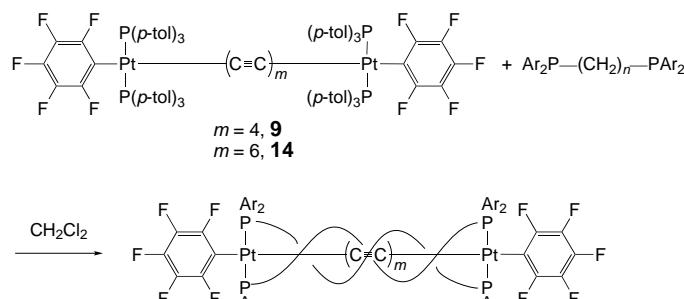


Abbildung 1. Strukturen von $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{Pt}]$ -Komplexen mit Doppelhelix. **H**) ORTEP-Diagramm von **7**; **I, J**) Ansichten von **7** parallel zu bzw. senkrecht auf den Ebenen der C_6F_5 -Liganden, wobei Phenylringe und Wasserstoffatome fehlen und die Atome Van-der-Waals-Radien haben; **K, L**) analoge Ansichten von **7**, aber mit Phenylringen und Wasserstoffatomen; **M, N**) analoge Ansichten von **11**.

ein „Guckloch“ im Schutzwall der äußeren Gruppen verbleibt. Die Bindungslängen und -winkel sowie die leichte Biegung der sp-Kette in **7** sind nicht außergewöhnlich. Sie ähneln denen von $[(\text{C}_6\text{F}_5)(p\text{-tol}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{Pt}(\text{Pp-tol}_3)_2(\text{C}_6\text{F}_5)]$ **9**^[23] ohne überbrückende Diphosphane sowie denen anderer Modellverbindungen.^[24]

Das doppelhelicale Molekül **7** ist chiral, und beide Enantiomere liegen in der Elementarzelle vor. Die Stereochemie kann wie folgt analysiert werden: Eine der sp³-Ketten enthält vier *gauche*-Segmente $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_2, \text{P}$) mit Torsionswinkeln von etwa 60° (siehe C12'-C13', C17'-C18', C21'-C22', C22'-C23' in **H**), die andere drei. Solche Segmente sind grundsätzlich chiral. Damit sich ein Enantiomer von **7** in das andere umwandeln kann, muss sich jedes *gauche*-Segment in eine *anti*-Konformation „aufwickeln“ (Torsionswinkel 180°) und dann im selben Sinn weiterdrehen, um sich in ein *gauche*-Segment der entgegengesetzten Chiralität umzuwandeln. Diese Bewegungsabläufe müssen nicht konzertiert erfolgen. Es wird jedoch jeder mit anderen konformativen Änderungen gekoppelt sein. In ihrer Gesamtheit machen sie den Hauptanteil der Energiebarriere für die Enantiomerenumwandlung aus, ein Thema, auf das wir unten zurückkommen werden.

Nachdem wir den Zugang zu **7** und seine Doppelhelix-Struktur abgesichert hatten, wollten wir überprüfen, ob nachweisbare Mengen durch Substitutionen, wie in Schema 2 gezeigt, erzeugt werden können. Gemäß Schema 4 wurde



Schema 4. Synthese von Doppelhelix- und nicht-Doppelhelix-Komplexen durch Substitutionen unter starker Verdünnung. Für Details der Synthese siehe Tabelle 1.

der $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{Pt}]$ -Komplex **9** mit dem Diphasphan $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_{14}\text{PPh}_2$ in mäßig verdünnter Lösung umgesetzt. Zu unserer großen Überraschung konnte **7** in 87 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 1). Das Isomer **8** war auch in Spuren

Tabelle 1. Experimentelle Details der in Schema 4 gezeigten Reaktionen.

$m/n/\text{Ar}$	$c(9)$ oder $c(14)$ [mM]	Pro- dukt	Aus- beute [%]	Verhältnis sp^3/sp	Struktur
4 14/Ph	2.5	7	87	1.75	helical
4 14/ <i>p</i> -Tol	1.9	10	91	1.75	helical
4 14/ <i>p</i> -C ₆ H ₄ <i>t</i> Bu	1.5	11	77	1.75	helical
4 10/Ph	1.0	12	80	1.25	nichthelical ^[a]
4 11/Ph	1.0	13	80	1.38	— ^[b]
6 18/Ph	0.025	15	27	1.50	helical und nichthelical

[a] Eine helicale Struktur ist nicht möglich. [b] Kristallstruktur unbekannt.

nicht nachweisbar. Reaktionen mit analogen Diphasphanen mit *para*-substituierten Phenylringen ergaben die entsprechenden Komplexe **10** (*p*-Me) und **11** (*p*-*t*Bu) in 91 bzw. 77 % Ausbeute. Auch sie kristallisierten mit Doppelhelix-Motiven (189.8 bzw. 193.3° Verdrillung). Die Kristallstruktur von **11** ist in Abbildung 1 gezeigt (**M** und **N**). Die sp^3 -Ketten sind symmetrischer angeordnet als in **7**, mit zwei *gauche*-Segmenten von vier Kohlenstoffatomen in jeder $\text{P}(\text{CH}_2)_5$ -Einheit. Die *tert*-Butyl-Gruppen erhöhen insgesamt die sterische Abschirmung.

Nun wollten wir die Längen der sp^3 - und sp -Kohlenstoffketten über einen größeren Bereich variieren. Wie in Schema 4 und Tabelle 1 gezeigt, wurde **9** mit Diphasphanen kürzerer Ketten $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 10, 11$) in stark verdünnter Lösung umgesetzt. Nach Aufarbeitung resultierten die entsprechenden Komplexe **12** und **13** (80 %) mit den $\text{sp}^3:\text{sp}$ -Kohlenstoff-Verhältnissen 1.25 bzw. 1.38, die erheblich geringer sind als diejenigen von **7**, **10** und **11** (1.75). Zwei polymorphe Formen von **12** kristallisierten aus (**O**, **P**; Abbildung 2), die wie erwartet keine Helices aufwiesen. Die sp^3 -Kohlenstoffketten der ersten Form waren leicht fehlgeordnet und schirmten die sp -Kette seitlich ab. Die sp^3 -

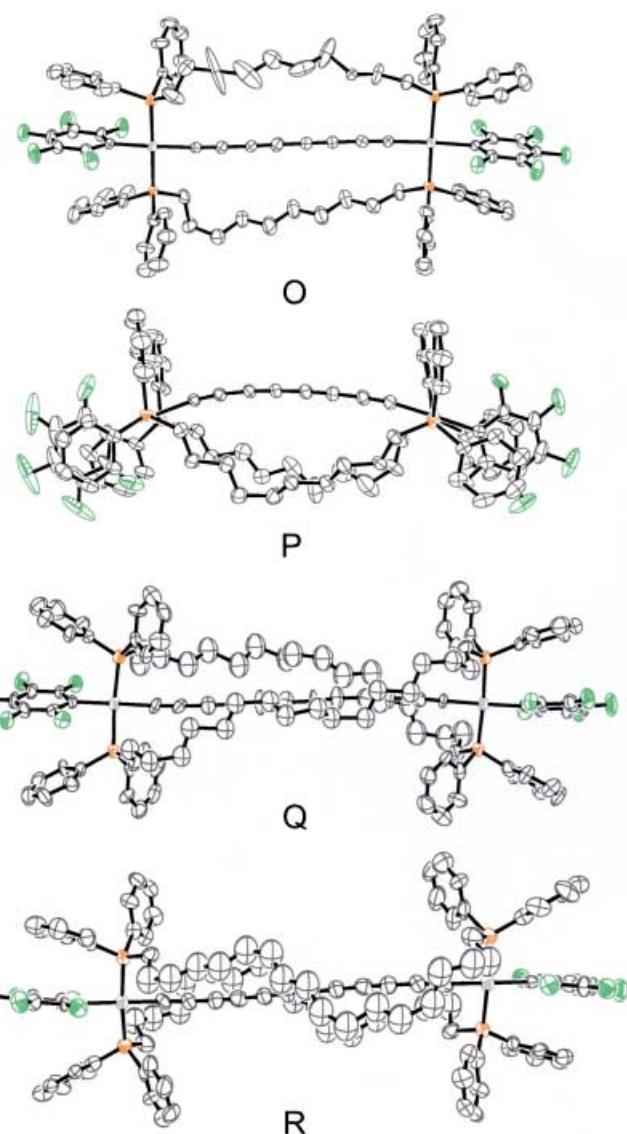


Abbildung 2. **O**, **P**) Polymorphe Formen von **12**; **Q**, **R**) Helix- und nicht-Helix-Konformere von **15**.

Ketten der zweiten polymorphen Form bogen sich in ähnliche Richtungen und exponierten die sp^3 -Kette damit etwas mehr. Der $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C})_6\text{Pt}]$ -Komplex **14**^[23] wurde bei sehr großer Verdünnung mit dem längerkettigen Diphasphan $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_{18}\text{PPh}_2$ (Schema 4, Tabelle 1) umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhielten wir den entsprechenden Komplex **15** (27 %) mit einem $\text{sp}^3:\text{sp}$ -Kohlenstoff-Verhältnis von 1.50 sowie oligomeres Material. Ein Kristall von **15** wies zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle auf (**Q**, **R**; Abbildung 2). Das erste zeigte ein Doppelhelix-Motiv, war aber weniger verdrillt als die anderen (163.2°). Das zweite war nicht helical gebaut. Von daher betrachten wir momentan ein $\text{sp}^3:\text{sp}$ -Kohlenstoff-Verhältnis von 1.50 als den für die Bildung einer Helix erforderlichen Mindestwert.

Jedes der hier vorgestellten Moleküle, von dem unseren Überlegungen gemäß eine Doppelhelix-Struktur erwartet werden kann, kristallisiert auch helical. Das Phänomen ist also kein Einzelfall. Daher ist es wahrscheinlich, dass ähnliche Motive in Lösung favorisiert sind und nicht allein durch das

Kristallgitter erzwungen werden. Helicale Moleküle enthalten für gewöhnlich diastereotope Gruppen wie die *tert*-Butyl-Substituenten in **11**. In Lösung werden oft getrennte NMR-Signale beobachtet.^[7] Wenn die Helix sich jedoch „aufwickeln“ und ihre Konfiguration invertieren kann, tritt schneller Austausch ein, und ein einziges Signal wird erhalten. Bei der tiefstmöglichen Temperatur, bei der noch NMR-Spektren erhalten werden können, sehen wir lediglich ein Signal für die diastereotopen Gruppen in **7**, **10** und **11**.^[25] Wir interpretieren dies als Anzeichen für eine niedrige Energiebarriere von etwa 12 kcal mol⁻¹ für die Umwandlung enantiomerer Doppelhelices ineinander. Dies würde, wie oben analysiert, Torsionsbewegungen um *gauche*-Segmente einschließen sowie den möglichen Übergangszustand achiraler Konformere wie **F** oder **G** (Schema 1).

Die abgeschätzte Energiebarriere von 12 kcal mol⁻¹ ist ein Maß für die Abschirmung der sp-Kohlenstoffkette – ähnlich wie die Schutzhüllen elektrischer Drähte nach ihrer Beständigkeit unter unterschiedlichen Bedingungen beurteilt werden können. Wir erwarten, dass solche Barrieren mit der zusätzlichen Aktivierungsenergie korrelieren, die für einen Angriff auf die sp-Kohlenstoffketten in **7**, **10** und **11** benötigt wird, verglichen mit Modellverbindungen wie **9**, die keine Doppelhelix-Hülle haben. Die [Pt(C≡C)_mPt]-Komplexe werden zu labilen Radikalkationen elektrochemisch oxidiert. Das Cyclovoltammogramm von **10** deutet auf eine sehr viel „reversiblere“ Oxidation als bei **9** hin und deshalb auf ein kinetisch stabileres Radikalkation (Verhältnisse von kathodischen zu anodischen Strömen 0.71 bzw. 0.49).^[26] Wir versuchen zurzeit, Analoga von **7** mit höheren Barrieren zu synthetisieren. Vom Standpunkt des Bauelement-Engineering aus ist jedoch das übergeordnete Ziel, für eine möglichst große Auswahl beweglicher Brücken mit einer Abstufung von Energiebarrieren zu sorgen.

Abgesehen von dynamischen Aspekten sind unsere Moleküle einzigartig, weil sie *keine* bindenden Wechselwirkungen oder Komplementaritäten entlang der beiden Helixketten aufweisen. Die sp-Kohlenstoffkette hat eine mechanische Stützfunktion, und ohne dieses Rückgrat wäre das Helix-Motiv keine energetisch konkurrenzfähige Konformation. Man könnte diese Verbindungen auch als erste molekulare Analoga einer Bohnenstange sehen, eine Anordnung, die schon den ältesten Agrargesellschaften bekannt war.^[27] Die Doppelhelix-Konformation ist räumlich kompakt und Kristallpackungseffekte mögen im Feststoff eine Rolle spielen. Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den sp³- und sp-Kohlenstoffketten sollten ebenfalls wichtig sein, was durch Studien, die die Abhängigkeit der Affinitäten von Einzelhelices zu stabförmigen Gastmolekülen von deren Länge untersuchten, belegt wird.^[28]

Wir haben eine überraschende neue Klasse von Doppelhelix-Molekülen entdeckt, die sowohl über gezielte Synthesen (Schema 3) als auch durch einen einfachen Substitutionsprozess (Schema 4) zugänglich sind. Letzterer verspricht die Selbstorganisation von Bauelementen auf molekularer Ebene, wohingegen die Alkenmetathese/Hydrierungs-Sequenz der gezielten Synthese als eine Strategie zur exakten Positionierung eines Bausteins und Fixierung der Struktur gesehen werden kann. Es ist zu erwarten, dass dieses Gebiet draht-

artiger Anordnungen, die ähnlich wie eine von Schrumpfschlauch umgebene elektrische Leitung isoliert sind, in Form vieler Variationen redoxaktiver Endgruppen mit unterschiedlichen Koordinationsgeometrien beliebig erweitert wird. Diese neuartige Familie von Bausteinen wird sicherlich Anwendungen in der Nanotechnologie erfahren.

Eingegangen am 28. Februar 2002 [Z 18795]

- [1] A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63.
- [2] Der Kürze halber finden sich unter den einleitenden Literaturzitaten bevorzugt solche, die sich mit Doppelhelix-Molekülen befassen – dem Thema dieser Studie. Es existiert auch umfangreiche Literatur über relevante einfach- und dreifach-helicale Moleküle.
- [3] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565.
- [4] a) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005; b) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457.
- [5] a) D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2103; b) V. Berl, I. Huc, R. G. Khouri, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2810.
- [6] O. Mamula, A. von Zelewsky, T. Bark, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2945.
- [7] M. Ohkita, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3471.
- [8] P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863.
- [9] a) J. M. Tour, A. M. Rawlett, M. Kozaki, Y. Yao, R. C. Jagessar, S. M. Dirk, D. W. Price, M. A. Reed, C.-W. Zhou, J. Chen, W. Wang, I. Campbell, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5118; b) *Molecular Switches* (Hrsg.: B. Feringa), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; c) „Molecular Machines“: *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 409–522 (Sonderheft).
- [10] a) M. I. Bruce, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 91; b) F. Paul, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 427; c) G. Schermann, T. Grösser, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1105.
- [11] Full Papers aus unserem Labor: a) W. Weng, T. Bartik, M. Brady, B. Bartik, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11922; b) M. Brady, W. Weng, Y. Zhou, J. W. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Böhme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 775; c) S. B. Falloon, S. Szafert, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1033; d) T. Bartik, W. Weng, J. A. Ramsden, S. Szafert, S. B. Falloon, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11071; e) R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810; f) W. E. Meyer, A. J. Amoroso, C. R. Horn, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2001**, *20*, 1115.
- [12] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, Kap. 4.
- [13] Ausgezeichnete Übersichten zu diesen und verwandten Themen finden sich in *Electron Transfer in Chemistry*, Vol. 3, Part 2 und Vol. 5, Part 1 (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [14] Andere Gruppen haben über komplementäre Ansätze zur Abschirmung ungesättigter Anordnungen, die zwei elektroaktive Gruppen miteinander verbinden, berichtet: a) S. Anderson, R. T. Aplin, T. D. W. Claridge, T. Goodson III, A. C. Maciel, G. Rumbles, J. F. Ryan, H. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 2383; b) P. N. Taylor, M. J. O’Connell, L. A. McNeill, M. J. Hall, R. T. Aplin, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3456; c) A. P. H. J. Schenning, J.-D. Arndt, M. Ito, A. Stoddart, M. Schreiber, P. Siemsen, R. E. Martin, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 296; d) J. E. H. Buston, F. Marken, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **2001**, 1046.
- [15] T. B. Peters, J. C. Bohling, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1999**, *18*, 3261.
- [16] K. Sünkel, U. Birk, C. Robl, *Organometallics* **1994**, *13*, 1679.
- [17] W. E. Hill, D. M. A. Minahan, J. G. Taylor, C. A. McAuliffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6001.

- [18] J. Ruwwe, J. M. Martín-Alvarez, C. R. Horn, E. B. Bauer, S. Szafert, T. Lis, F. Hampel, P. C. Cagle, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3931.
- [19] a) M. Mori, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, 1, 131; b) für eine $C\equiv C$ -Addition an eine $[Cl_2L_2Ru=CHPh]$ -Verbindung siehe: T. M. Trnka, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2001**, 20, 3845.
- [20] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.
- [21] E. B. Bauer, F. Hampel, J. A. Gladysz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] CCDC-171481 – CCDC-171486 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [23] W. Mohr, J. Stahl, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3263.
- [24] a) T. B. Peters, Q. Zheng, J. Stahl, J. C. Bohling, A. M. Arif, F. Hampel, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 53; b) W. Mohr, T. B. Peters, J. C. Bohling, F. Hampel, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *C. R. Chim.* **2002**, 5, 111.
- [25] 7: CD_2Cl_2 ($-40^\circ C$, Löslichkeitsgrenze), $[D]_8$ Toluol ($-90^\circ C$; ^{13}C -NMR-Signale *i/p* zu P); 10: $[D]_8$ THF ($-120^\circ C$; ^{13}C -NMR-Signale *i/p* zu P; 1H - und ^{13}C -NMR-Signale der CH_3 -Gruppen); 11: $[D]_8$ THF ($-120^\circ C$; ^{13}C -Signale *i/p* zu P; 1H - und ^{13}C -NMR-Signale der $C(CH_3)_3$ -Gruppen).
- [26] CH_2Cl_2 , 100 mVs⁻¹, E° gegen SCE (Ferrocen = 0.46 V), 10/9: E_{pa} 1.259/1.261 V, E_{pc} 1.168/1.143 V, E° 1.214/1.202 V, ΔE 91/118 mV.
- [27] Unseres Wissens wären die besten Analoga Biphenyle, deren *o/o'*- und *o'/o'*-Positionen durch Methylenbrücken verbunden sind. Systeme mit bis zu vier Methylengruppen sind beschrieben worden: K. Müllen, W. Heinz, F.-G. Klärner, W. R. Roth, I. Kindermann, O. Adamczak, M. Wette, J. Lex, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2349.
- [28] a) A. Tanatani, M. J. Mio, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1792; b) A. Tanatani, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 325.

cis-trans-Selektivität enzymkatalysierter Additionen an 4-substituierte Cyclohexanone – Korrelation mit dem Prelog/Ringold-Modell der enzymatischen Hydrierung**

Franz Effenberger,* Jürgen Roos und Christoph Kobler

Professor Lutz F. Tietze zum 60. Geburtstag gewidmet

V. Prelog und Mitarbeiter nutzten als erste die konformative Stabilität cyclischer Ketone und Alkohole, um Aussagen über die Topographie des aktiven Zentrums von Enzymen zu machen.^[1] Die enzymatische Hydrierung 4-substituierter Cyclohexanone mithilfe der NADH-abhängigen Pferdeleber-Alkoholdehydrogenase (LADH) erwies sich dabei als

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dr. J. Roos, Dipl.-Chem. C. Kobler
Institut für Organische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-685-4269
E-mail: franz.effenberger@po.uni-stuttgart.de

[**] Enzymkatalysierte Reaktionen, 44. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Degussa AG gefördert. Herrn Dr. B. Miehlich danken wir für die Modeling-Rechnungen und Frau Dr. A. Baro für die Hilfe beim Abfassen des Manuskripts. – 43. Mitteilung: F. Effenberger, S. Oßwald, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2581-2587.

besonders geeignet. Wenn man von einer räumlich festgelegten Anordnung der Aminosäurereste und des NADH bei der Übertragung des „Hydrid-Ions“ im Enzym-Substrat-Komplex ausgeht, muss für die Bildung von *cis*- und *trans*-Isomeren eine unterschiedliche Fixierung der Cyclohexanonmoleküle im aktiven Zentrum verantwortlich sein. H. J. Ringold und Mitarbeiter haben aufbauend auf den Vorstellungen von Prelog den Einfluss von Substituenten in 3- und 4-Position von Cyclohexanon auf die Stereochemie der LADH-katalysierten Hydrierung untersucht.^[2] Aus umfangreichen Korrelationen von Hydrierungsgeschwindigkeiten und Stereochemie der Produktbildung wurde ein Modell für zwei Typen von Enzym-Substrat-Komplexen abgeleitet, mit dem die Stereoselektivität der Hydrierung plausibel erklärt werden konnte.^[2] Danach sollte bei „waagerechter“ Positionierung des Cyclohexanonmoleküls im aktiven Zentrum das *cis*-Isomer, bei „senkrechter“ das *trans*-Isomer gebildet werden (Abbildung 1).^[2b] Obwohl inzwischen Kristallstrukturanalysen der LADH vorliegen^[3a,b] und für die Drosophila-ADH auch die Struktur von Keton-Enzym-Addukten bestimmt wurde,^[3c] fand man keine Bestätigung des Prelog/Ringold-Modells der Stereoselektivität der Cyclohexanonhydrierung.

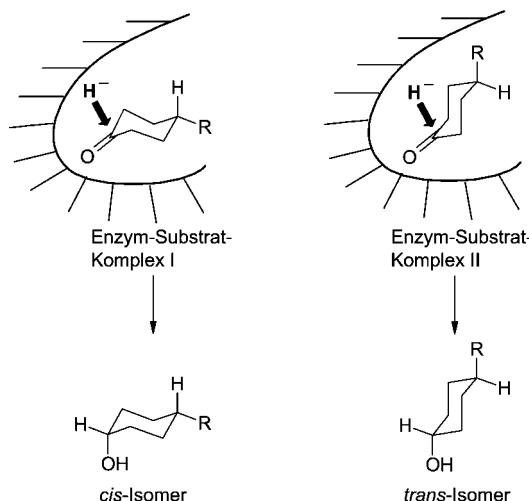


Abbildung 1. Bildung des *cis*- und des *trans*-Alkohols bei der LADH-katalysierten Hydrierung von 4-substituierten Cyclohexanonen.^[2b]

Die NADH-abhängige enzymatische Hydrierung von Carbonylverbindungen ist mechanistisch mit der durch Hydroxynitril-Lyasen (HNL) katalysierten Addition von Blausäure an Carbonylverbindungen zu Cyanhydrinen vergleichbar;^[4] in beiden Fällen ist die primäre Addition des Nucleophils, Hydrid bzw. Cyanid, für die Stereochemie der Produktbildung entscheidend. Die HNL-katalysierte Addition von Blausäure an prochirale Aldehyde und alicyclische Ketone zu optisch aktiven Cyanhydrinen ist in den letzten Jahren intensiv untersucht worden.^[5, 6]

Hier berichten wir über entsprechende Reaktionen mit 4-substituierten Cyclohexanonen. Dabei interessierte uns zum einen, inwieweit das Prelog/Ringold-Modell auf die HNL-katalysierte Addition zutrifft, zum anderen der stereo-selektive Zugang zu 4-substituierten Cyclohexanonycyanhydri-