

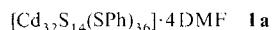
Synthese und Struktur der Nanocluster

$[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$ ,  $[\text{Cd}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  
 $[\text{Et}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}_4\text{H}_8\text{OSiMe}_3]_5[\text{Cd}_{18}\text{I}_{17}(\text{PSiMe}_3)_{12}]$   
und  $[\text{Et}_3\text{NC}_4\text{H}_8\text{OSiMe}_3]_5[\text{Cd}_{18}\text{I}_{17}(\text{PSiMe}_3)_{12}]^{**}$

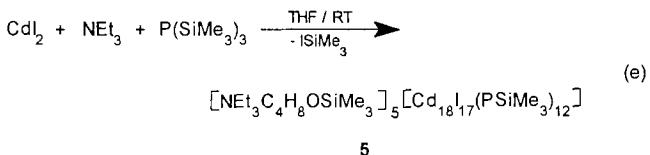
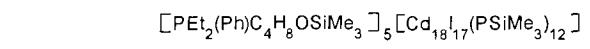
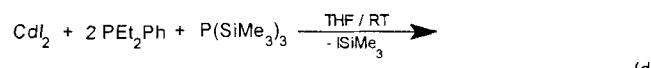
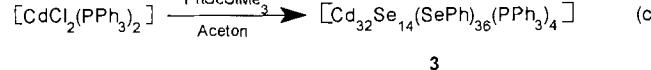
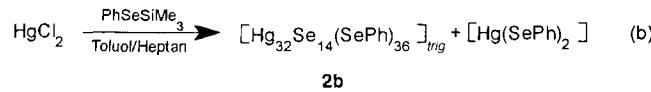
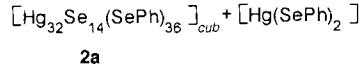
Silke Behrens, Marco Bettenhausen, Anne C. Deveson, Andreas Eichhöfer, Dieter Fenske\*, Almut Lohde und Ulrike Woggon

Nanocluster und Kolloide von halbleitenden II-V- und II-VI-Verbindungen sind vor allem im Hinblick auf die Untersuchung ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften im Vergleich zu denen der entsprechenden Festkörper von Interesse<sup>[1]</sup>. Hierbei spielt besonders der Einfluß der Größe der Moleküle und Partikel im Nanometerbereich auf deren Bandabstand (größeninduzierter Quantisierungseffekt) eine entscheidende Rolle. Eine exakte Interpretation der gemessenen Effekte wird allerdings durch die Größenverteilung der Teilchen, wie sie bei Kolloiden im allgemeinen auftritt, erschwert. Einen interessanten Zugang bietet daher die Synthese und die Charakterisierung der Struktur von Clustermolekülen definierter Größe<sup>[2]</sup>.

Im Falle der Cadmiumchalkogenid-Cluster sind die größten in ihrer Struktur gesicherten Cluster die Verbindungen **1a**<sup>[3]</sup> und **1b**<sup>[4]</sup>. Von Molekülclustern der Kupferchalkogenide konn-



ten wir außer dem größten bisher kristallisierten Cluster  $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{76}(\text{PPh}_3)_{30}]^{[5]}$  eine große Zahl an Verbindungen isolieren und strukturchemisch charakterisieren<sup>[6]</sup>. Wir beschreiben hier die erstmalige Synthese und die kristallstrukturanalytische Untersuchung<sup>[7]</sup> der Quecksilber- und Cadmiumselenid- sowie Cadmiumphosphid-Cluster **2–5** [Gl. (a)–(e)].



5

Die Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$  mit  $\text{PhSeSiMe}_3$  in Toluol [Gl. (a)] liefert eine rote Lösung, aus der in wenigen Tagen ein Gemisch aus gelben Kristallen von  $[\text{Hg}(\text{SePh})_2]$  und roten von **2a** kristallisieren. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die

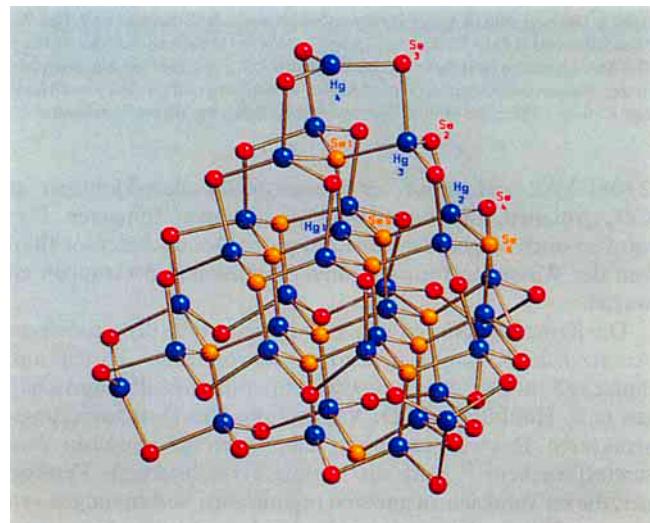


Abb. 1. Molekülstruktur des  $\text{Hg}_{32}\text{Se}_{50}$ -Clusters von **2a** im Kristall. Hg: blau;  $\text{Se}^{2-}$ : orangefarben; Se aus  $\text{SePh}^-$ : rot. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [ $\circ$ ] ( $\pm 0.3$  pm bzw.  $\pm 0.1^\circ$ ): Hg(1,2,3)-Se 257.5–269.9, Hg-4-Se 3256.7; Se-Hg(1,2,3)-Se 91.0–130.1 (verzerrt tetraedrische Koordinationsphäre von Hg); Winkelsummen an Hg4 (trigonally planar von Se koordiniert): 360.0°.

Struktur des  $\text{Hg}_{32}\text{Se}_{50}$ -Clusters von **2a** im Kristall. Die Verbindung kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $P23$ , und die Clustermoleküle sind *T*-symmetrisch. Der Kern des aus 13 Adamantankäfigen zusammengesetzten HgSe-Clustergerüstes ist ein Ausschnitt aus der Sphaleritstruktur, die auch bei  $\text{HgSe}$ <sup>[7]</sup>

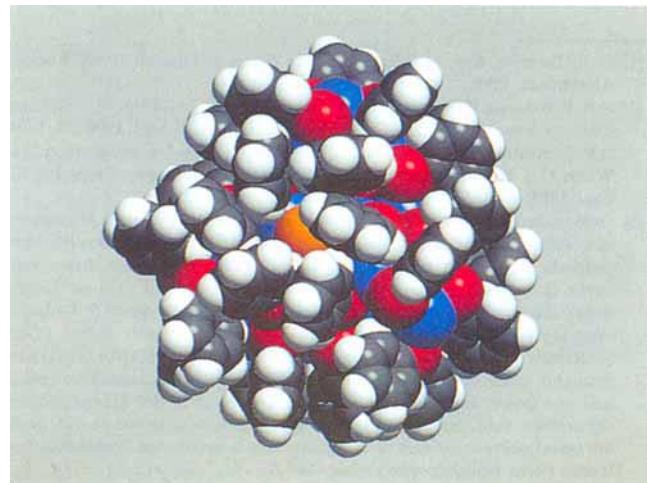


Abb. 2. Kalottenmodell von **2a**. Hg: blau;  $\text{Se}^{2-}$ : orangefarben; Se aus  $\text{SePh}^-$ : rot; C: grau; H: weiß.

[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. S. Behrens, Dipl.-Chem. M. Bettenhausen, Dr. A. C. Deveson, Dr. A. Eichhöfer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. +721/661921  
E-mail: eich@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de  
A. Lohde, Dr. U. Woggon  
Institut für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195 „Lokalisierung von Elektronen in makroskopischen und mikroskopischen Systemen“) und vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert.

auftritt. Die Ecken des Clusters werden von barrelanartigen HgSe-Käfigen gebildet, die ein Charakteristikum der Wurtzitstruktur von HgSe sind. Die Hg-Atome Hg 1–Hg 3 sind verzerrt tetraedrisch von den Se-Atomen der SePh- (rot) und Se-Liganden (orangefarben) koordiniert (Se-Hg-Se 91.0–130.1(1) $^{\circ}$ ). Die vier Hg-Atome Hg 4 an den Ecken des tetraedrischen Clustergerüsts sind annähernd trigonal-planar von drei Se-Atomen der SePh-Liganden koordiniert (Se-Hg 4-Se 120.0(1) $^{\circ}$ ). Dies ist sehr bemerkenswert, da diese Hg-Atome nicht durch die Phenylgruppen sterisch abgeschirmt werden (Abb. 2). Der Durchmesser

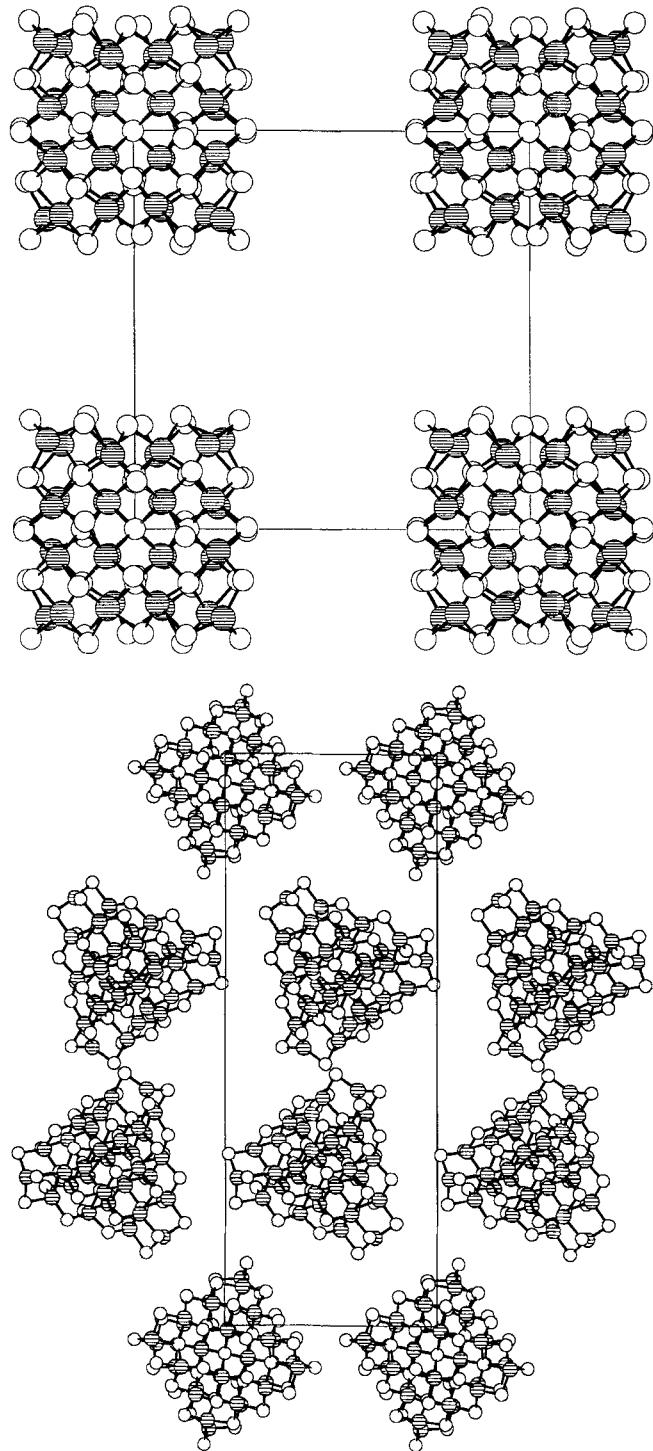


Abb. 3. Anordnung der Cluster von **2a** (oben) und **2b** (unten) im Kristall (ohne C- und H-Atome).

von **2a** beträgt dabei ca. 2400 pm. Die Hg-Se-Bindungslängen liegen zwischen 256.7 und 269.9(3) pm, was den Abständen in HgSe (262 pm) entspricht<sup>[8]</sup>. Die Struktur von **2a** ähnelt damit denen der bekannten Cadmiumsulfid-Cluster<sup>[3, 4]</sup> und der des Cadmiumselenid-Clusters **3** (siehe unten). Allerdings sind in diesen die Cd-Atome an den Ecken der Cluster durch zusätzlich koordinierende Lösungsmittel- bzw. Phosphanliganden tetraedrisch umgeben.

Bei der Umsetzung von  $\text{HgCl}_2$  mit  $\text{PhSeSiMe}_3$  in Toluol [Gl. (b)] erhält man durch Überschichten der roten Reaktionslösung mit Heptan rote splitterförmige Kristalle von **2b**, die die gleiche Zusammensetzung wie **2a** haben, aber in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}2$  kristallisieren. Beide Modifikationen unterscheiden sich damit nur in der Art der Packung der Clustermoleküle im Kristall (Abb. 3). Die Anordnung der Clustermoleküle von **2a** im Kristall führt dabei zur Bildung von Kanälen mit einem Durchmesser von ca. 700 pm.

Schon anhand der roten Farbe der Kristalle wird deutlich, daß sich die elektronische Struktur des Clusters von der des schwarzen Halbmetalls HgSe im kompakten Festkörper ( $\Delta E_g = -0.06 \text{ eV}$  bei 300 K)<sup>[9]</sup> unterscheidet. Für eine genauere Analyse der optischen und elektronischen Eigenschaften von **2a** und **2b** wurden dessen Absorptions- und Lumineszenzspektren gemessen. Das Absorptionsspektrum von **2b** im festen Zustand auf einem Glasträger mit Indiumzinnoxid-Schicht zeigt bei 10 K zwei Absorptionsmaxima bei 539 und 496 nm (2.3 bzw. 2.5 eV; Abb. 4). Das Maximum der Lumineszenzbande dieser

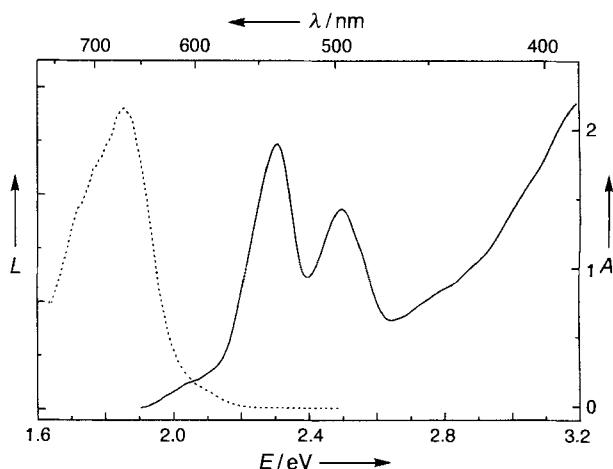


Abb. 4. Absorptions- (—) und Lumineszenzspektrum (····) von festem **2b** auf einem Indiumzinnoxid-beschichteten Glasträger bei 10 K.

Probe, gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 436 nm bei 10 K, liegt bei 670 nm (1.85 eV). Die rote Lösung von **2b** in THF zeigt bei Raumtemperatur schwache Absorptionsmaxima bei 549 und 504 nm (2.26 bzw. 2.46 eV). Im Vergleich zu den  $\text{Cd}_{32}$ -Clustern<sup>[3, 4]</sup> sind die Absorptionsmaxima stark zu größeren Wellenlängen verschoben.

Durch Umsetzung von  $[\text{CdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  mit  $\text{PhSeSiMe}_3$  in Aceton wurden farblose Kristalle von **3** erhalten [Gl. (c)]. Analog zu den Strukturen von **2a** und **2b** besteht das  $\text{Cd}_{32}\text{Se}_{50}$ -Clustergerüst aus zwei charakteristischen Struktureinheiten, wobei das Zentrum des Clusters vom Sphaleritotyp ist, und die Ecken des Clusters von wurtzitanologen Käfigen gebildet werden. Die Cd-Atome sind verzerrt tetraedrisch von den Se-Atomen der SePh- und der Se-Liganden sowie den P-Atomen der  $\text{PPh}_3$ -Liganden umgeben (Se-Cd-Se 89.0–126.9(1), Se-Cd-P 96.1–109.5(2) $^{\circ}$ ). Die Cd-Se-Bindungslängen liegen im Bereich von

255.9(3) bis 267.9(3) pm. Bei CdSe (Zinkblende) beträgt die Cd-Se-Bindungslänge im Festkörper 262 pm<sup>[10]</sup>.

Die Reaktion von CdI<sub>2</sub> mit PhPEt<sub>2</sub> und P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in THF führt zur Bildung einer schwach gelben Lösung, aus der nach Überschichten mit Hexan ein gelbes Öl (unbekannter Zusammensetzung) und farblose stark lichtbrechender Kristalle von **4** ausfallen [Gl. (d)]. Das Clusteranion wurde darüber hinaus auch durch Umsetzung von CdI<sub>2</sub> mit NEt<sub>3</sub> und P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in THF in Form von **5** erhalten [Gl. (e)]. Bei beiden Strukturen bereitet die Verfeinerung der Kationen in der Differenz-Fourier-Analyse erhebliche Schwierigkeiten, so daß nur jeweils drei Kationen lokalisiert werden können. Die zwei fehlenden Kationen sind stark fehlgeordnet. Die Bildung der Kationen ist auf eine Spaltung von THF durch reaktive SiMe<sub>3</sub>-Gruppen zurückzuführen, die das tertiäre Phosphan bzw. Amin unter Bildung einer C-P- bzw. C-N-Bindung angreifen.

Der Cluster **4** kristallisiert in der chiralen Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub><sub>2</sub><sub>1</sub> und **5** in *P*1. Die Struktur des Clusteranions von **4** und **5** ist in Abbildung 5 gezeigt und wird anhand der vorliegenden

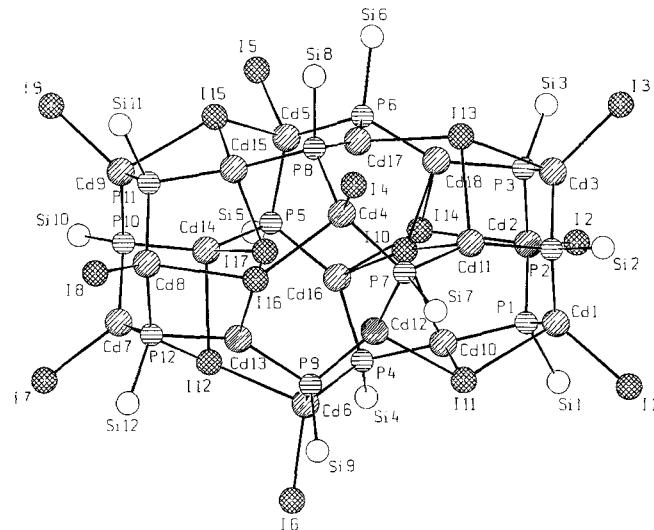


Abb. 5. Molekülstruktur des Clusteranions von **4** und **5** im Kristall.

Daten für **4** diskutiert. Die 18 Cd-Atome werden von den P-Atomen der 12 PSiMe<sub>3</sub>-Gruppen und die 8 I-Atomen I10–I17 μ<sub>3</sub>-verbrückt, so daß ein sphärischer Cluster entsteht. An Cd1–Cd9 sind die I-Atome I1–I9 endständig gebunden. Außer Cd12, Cd16 und Cd17, die verzerrt trigonal-planar von I- und P-Atomen koordiniert werden, sind alle Cd-Atome annähernd tetraedrisch koordiniert. Die Cd-I-Abstände betragen für die Brückenatome 300.7–329.1(2) pm und für die terminalen I-Atome 271.0–284.9(8) pm. Die Cd-P-Bindungen sind zwischen 244.8 und 255.5(5) pm lang.

Die Struktur des Clusteranions von **4** und **5** entspricht damit nicht einem Ausschnitt aus einer bekannten Festkörperstruktur der Cadmiumphosphide<sup>[11]</sup> oder Cadmiumiodidphosphide<sup>[12]</sup>. Allerdings läßt das gleichzeitige Vorliegen von Halogenatomen und reaktiven PSiMe<sub>3</sub>-Gruppen erwarten, daß eine Weiterreaktion im Sinne einer Clusteraggregation zu Cadmiumiodidphosphiden nicht auszuschließen ist. Cadmiumhalogenidphosphide sind als kompakte Festkörper Halbleiter. Ausschnitte aus der Festkörperstruktur in Form von ligandenstabilisierten Clustermolekülen wären damit im Hinblick auf die Untersuchung von Größenquantisierungseffekten, wie sie bei Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>-Q-Teilchen festgestellt werden<sup>[1]</sup>, von großem Interesse.

## Experimentelles

Synthese von **2–5** (alle Schritte werden unter Stickstoff und in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt).

**2a:** 0.48 g (0.75 mmol) [Fe(CO)<sub>4</sub>(HgCl)<sub>2</sub>] werden in 25 mL Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 0.38 mL (1.50 mmol) PhSeSiMe<sub>3</sub> bildet sich eine klare rote Lösung, aus der schnell ein gelber Niederschlag ausfällt. Nach wenigen Tagen kristallisiert rote Kuben von **2a**.

**2b:** 0.2 g (0.74 mmol) HgCl<sub>2</sub> werden in 25 mL Toluol suspendiert und tropfenweise mit 0.37 mL (1.48 mmol) PhSeSiMe<sub>3</sub> versetzt. Die klare rote Lösung wird mit Heptan überschichtet, und man erhält innerhalb weniger Stunden unter Entfärbung der Lösung außer gelben Kristallen von Hg(SePh)<sub>2</sub> rote, splitterförmige Kristalle von **2b**.

**3:** 0.33 g (0.47 mmol) [CdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] werden in 25 mL Aceton suspendiert. Nach der Zugabe von 0.46 mL (1.86 mmol) PhSeSiMe<sub>3</sub> entsteht eine schwach gelbe Lösung aus der farblose Rauten von **3** kristallisieren.

**4** und **5:** 0.36 g CdI<sub>2</sub> (0.98 mmol), gelöst in 50 mL THF, werden mit 0.32 g (1.96 mmol) PEt<sub>2</sub>Ph bzw. mit 0.1 g (0.99 mmol) NEt<sub>3</sub> versetzt. Anschließend gibt man zu den klaren Lösungen 0.5 g (1.99 mmol) P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Überschichten der schwach gelben Reaktionslösungen mit Hexan nach drei Tagen Reaktionszeit führt zur Bildung farbloser Kristalle von **4** bzw. **5**.

Eingegangen am 10. April,

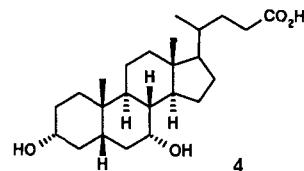
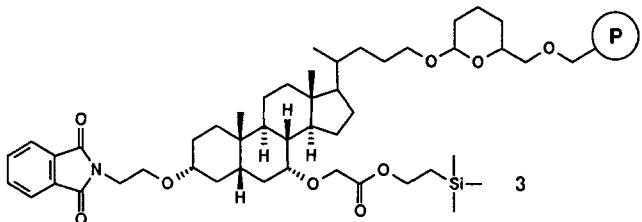
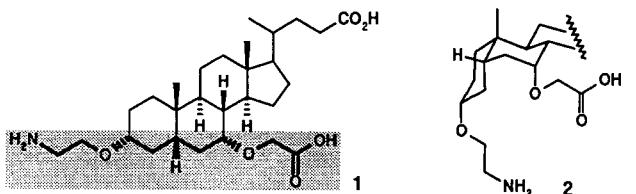
veränderte Fassung am 10. Juli 1996 [Z9010]

**Stichworte:** Cadmiumverbindungen · Cluster · Nanostrukturen · Quecksilberverbindungen · Siliciumverbindungen

- [1] H. Weller, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1079; *ibid.* **1993**, *105*, 43 bzw. **1993**, *32*, 41; *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 88.
- [2] I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637.
- [3] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *Science* **1993**, *259*, 1426.
- [4] T. Voßmeier, G. Reck, B. Schulz, L. Katsikas, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12881.
- [5] H. Krautschäid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1303.
- [6] D. Fenske, J.-C. Steck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 238; S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *ibid.* **1994**, *106*, 786 bzw. **1994**, *33*, 746; S. Dehnen, D. Fenske, *ibid.* **1994**, *106*, 2369 bzw. **1994**, *33*, 2287.
- [7] Kristallstrukturdaten (STOE-IPDS-Diffraktometer, SIEMENS-Rotating-Anode, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, 180 K (**2a**, **2b**), 200 K (**3–5**)). – **2a:**  $a = 2224.5(3)$  pm,  $V = 11008(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe *P*2<sub>3</sub> (Nr. 195),  $Z = 1$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 15.3$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\max} = 45^\circ$ , 29 085 Reflexe, davon 4816 unabhängige, 4035 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 94 Parameter (Hg, Se anisotrop und C isotrop verfeinert; alle Phenylringe wurden als starre Gruppe mit idealisierter Geometrie verfeinert, zum Teil mit einem gemeinsamen  $U(\text{eq})$ -Wert für den gesamten Ring),  $R = 0.054$ , max. Restelektronendichte 1.89 e Å<sup>-3</sup>. Vermutlich enthält die Elementarzelle noch Lösungsmittelmoleküle, die aber wegen der starken Fehlordnung nicht sinnvoll verfeinert werden können. – **2b:**  $a = 2275.3(3)$  pm,  $c = 5302.0(11)$  pm,  $V = 23772(7) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe *P*3<sub>2</sub> (Nr. 145),  $Z = 3$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 21.2$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\max} = 45^\circ$ , 50 168 Reflexe, davon 33 565 unabhängige, 21 430 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 1106 Parameter (Hg, Se anisotrop und C isotrop verfeinert; alle Phenylringe wurden als starre Gruppe mit idealisierter Geometrie verfeinert, zum Teil mit einem gemeinsamen  $U(\text{eq})$ -Wert für den gesamten Ring),  $R = 0.113$ , max. Restelektronendichte 2.24 e Å<sup>-3</sup>. Vermutlich enthält die Elementarzelle noch Lösungsmittelmoleküle, die aber wegen der starken Fehlordnung nicht sinnvoll verfeinert werden können. – **3:**  $a = 2534.05(43)$ ,  $b = 6813.53(94)$ ,  $c = 2540.53(36)$  pm,  $\beta = 113.519(20)^\circ$ ,  $V = 40220(14) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/n (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 6.229$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\max} = 42^\circ$ , 134 694 Reflexe, davon 40 678 unabhängige Reflexe, 27 073 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 1333 Parameter (Cd, Se, P anisotrop und C isotrop verfeinert; die zum Teil stark fehlgeordneten Phenylringe wurden als starre Gruppe mit idealisierter Geometrie verfeinert; ein  $\mu_2$ -Se-Atom besitzt einen hohen Temperaturfaktor, und es ist nicht möglich, an diesem einen Phenylring zu lokalisieren; möglicherweise handelt es sich um ein Cl<sup>-</sup>-Ion),  $R = 0.087$ , max. Restelektronendichte 1.65 e Å<sup>-3</sup>. – **4:**  $a = 2422.2(5)$ ,  $b = 3132.1(6)$ ,  $c = 3673.7(7)$  pm,  $V = 27871(10) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19),  $Z = 4$ ,  $|E^2 - 1| = 0.748$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 3.43$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\max} = 45^\circ$ , 85 711 Reflexe, davon 36 240 unabhängige, 31 559 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 1113 Parameter (Cd, I, P, Si des Clusteranions anisotrop),  $R = 0.061$ , max. Restelektronendichte 2.02 e Å<sup>-3</sup>. Der Flack-Parameter beträgt 0.38(3), was auf einen Inversionszwillling hinweist. Allerdings ist dieser Parameter nicht von endgültiger Aussagekraft, da nicht alle Atome in der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert werden konnten. – **5:**  $a = 2041.3(6)$ ,  $b = 2341.7(8)$ ,  $c = 2830.4(9)$  pm,  $\alpha = 91.08(3)$ ,  $\beta = 96.58(3)$ ,  $\gamma = 113.43(2)^\circ$ ,  $V = 12301.45(5) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; Raumgruppe *P* (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 3.84$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\max} = 45^\circ$ , 37 934 Reflexe, davon 26 189 unabhängige, 16 340 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 1019 Parameter (Cd, I, P, Si des Clusteranions anisotrop),  $R = 0.083$ , max. Restelektronendichte 2.18 e Å<sup>-3</sup>. Wegen starker Fehlordnungen konnten nicht alle Atome in der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert werden. – Weitere

Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405068 (**2a**), CSD-405069 (**2b**), CSD-405470 (**3**), CSD-405070 (**4**) und CSD-405071 (**5**) angefordert werden.

- [8] W. F. de Jong, *Z. Kristallogr.* **1926**, 63, 466.
- [9] *Landolt-Bornstein, Gruppe III, Kristall- und Festkörperphysik, Bd. 17, Halbleiter* (Hrsg.: O. Madelung), Springer, Berlin, **1982**, S. 236.
- [10] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Bd. 8, Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Krystallen* (Hrsg.: J. Dybwad), Oslo, **1927**.
- [11] a) R. Juza, K. Bär, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1956**, 283, 230; b) H. Krebs, K.-H. Müller, G. Zürn, *ibid.* **1956**, 285, 15; c) M. von Stackelberg, R. Paulus, *Z. Phys. Chem. B* **1935**, 28, 427.
- [12] a) M. K. Chaled, Dissertation, Universität Bonn, **1975**; b) P. C. Donohue, *J. Solid State Chem.* **1972**, 5, 71.



In **3** liegen sowohl die Amino- als auch die Carboxygruppe geschützt vor, können aber jederzeit selektiv unter sehr milden Bedingungen am festen Träger freigesetzt werden. Zur Verknüpfung mit dem polymeren Träger diente die säurelabile Tetrahydropyranleinheit<sup>[7]</sup>. Nach der Freisetzung vom Harz unter sehr milden Bedingungen erhält man den C-24-Alkohol, der sich bequem reinigen und derivatisieren lässt. Die Synthese von **3** ist in Schema 1 dargestellt. Selektive Allylierungen an den Hydroxygruppen von Gallensäuren und Gallensäureestern waren bislang ein präparatives Problem<sup>[8]</sup>. Die Verwendung von Allylbromid/Diisopropylethylamin lieferte nur in wenigen Fällen das allylierte Produkt in befriedigender Ausbeute. Selektive Monoalkylierungen der 3-OH-Gruppe erforderten immer Schutzgruppen an 7-OH und 12-OH. Zur Allylierung von 7-OH und 12-OH waren darüber hinaus zunächst der Schutz der anderen Funktionen und dann sehr lange Reaktionszeiten erforderlich. Wir stellten nun fest, daß in Allylbromid/DMF (1/1) mit gepulvertem Kaliumhydroxid und unter Temperaturkontrolle (10–20 °C, 8 h) selektiv 3-Allylchenodesoxycholsäureallylester gebildet wird. Dessen Reduktion mit Lithiumaluminimumhydrid liefert den Alkohol **5**, der mit Benzylbromid/DMF/KOH selektiv benzyliert werden kann. Danach wurde entsprechend an 7-OH allyliert.

Da die Phthalimidgruppe als Aminschutzgruppe stabil gegenüber vielen Reagentien ist, wählten wir die Gabriel-Synthese<sup>[9]</sup> zur Einführung der Aminfunktion. Die Verknüpfung von **10** mit dem polymeren Träger gelang nach dem von Ellman beschriebenen Verfahren<sup>[10]</sup>. Zur Verknüpfung in Dichlorethan mit Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS; 18 h Rückfluß) wurden 1.5 g polymerer Träger eingesetzt (<2.25 mmol) und daraus 2.65 g Verknüpfungsprodukt erhalten. Der Chlorgehalt lag nach Aufschluß und argentometrischer Bestimmung unter 0.76%.

Bei der Untersuchung der sauren Bedingungen für die Abspaltung vom polymeren Träger erwies sich die Trimethylsilyl-ethylgruppe als sehr empfindlich. Überraschenderweise gelingt die Abspaltung glatt und zersetzungsfrei in THF mit Salzsäure in Diethylether (4 h, Raumtemperatur; Schema 2). Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden die Produkte vom

## Design und Synthese eines Gerüstes aus Gallensäure für die kombinatorische Chemie

Günther Wess\*, Klaus Bock, Horst Kleine, Michael Kurz, Wolfgang Guba, Horst Hemmerle, Eloisa Lopez-Calle, Karl-Heinz Beringhaus, Heiner Glombik, Alfons Enhsen und Werner Kramer

Die kombinatorische Chemie eröffnet der Arzneimittelforschung neue Möglichkeiten bei der Suche nach Leitstrukturen und deren rascher Optimierung<sup>[1]</sup>. Zwar markieren bereits viele Peptide diesbezüglich einen ersten Meilenstein, doch ist die Optimierung einer für die kombinatorische Chemie tauglichen Synthesesequenz noch immer weit mehr als eine rein handwerkliche Aufgabe<sup>[2]</sup>. Die Synthesestrategie muß der Kompatibilität und dem Zusammenspiel von Harz und Gerüst verbindenden Linker sowie von Schutzgruppen und Derivatisierungsreaktionen Rechnung tragen. Zahl, Diversität und Verfügbarkeit nicht-peptidischer Gerüste sind gegenwärtig noch außerordentlich begrenzt. Das Design neuer, hinsichtlich ihrer Strukturen möglichst diverser nichtpeptidischer Gerüste ist aber eine Voraussetzung, vielfältigste Strukturen abzudecken<sup>[3]</sup>. Sowohl für die Herstellung von Verbindungsbibliotheken als auch zur gezielten Leitstrukturoptimierung durch Parallelsynthese sind wir an vielseitig verwendbaren, konformativ fixierten Aminosäurebausteinen interessiert. Insbesondere sollen diese Strukturelemente Peptidsequenzen ersetzen und/oder pharmakophore Gruppen oder andere Reste präorganisieren<sup>[4, 6]</sup>.

Wir berichten hier über das Aminosäureäquivalent **1**, das die *cis*-Dekalin-Teilstruktur (**2**) in einem Gallensäuregerüst aufweist und formal ein Tetrapeptidmimeticum ist. Als Derivat **3** sollte es sich für kombinatorische Synthesen hervorragend eignen. In **1** nutzt man die beiden *cis*-ständigen OH-Funktionen der  $\alpha$ -Seite von Chenodesoxycholsäure **4**, wobei, jeweils über einen Spacer, C-7 die Carboxygruppe und C-3 die Aminogruppe trägt. In bisherigen Arbeiten mit Gallensäuren<sup>[5]</sup> waren die Funktionalitäten an C-3 und C-7 gleich: Man nutzte entweder beide OH-Gruppen in Form der Ester oder zwei Aminogruppen als Amide. Im Unterschied dazu verwenden wir unterschiedliche, über Spacer gebundene funktionelle Gruppen an C-3 und C-7 sowie eine OH-Gruppe an C-24.

\* Dr. G. Wess, K. Bock, H. Kleine, Dr. M. Kurz, Dr. W. Guba, Dr. H. Hemmerle, Dr. E. Lopez-Calle, Dr. K.-H. Beringhaus, Dr. H. Glombik, Dr. A. Enhsen, Dr. W. Kramer  
Zentrale Pharma-Forschung, Hoechst AG  
D-65926 Frankfurt  
Telefax: Int. + 69/331399