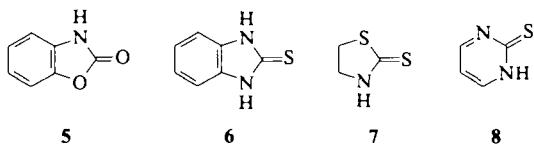


Kette) mit einem pK_a -Wert, der ungefähr dem von H_2O entspricht, und zwei elektronegativen Zentren (N, O oder S) können an einem Zentrum (X) metalliert werden, und das andere (Y) bildet eine Wasserstoffbrücke zu den H_2O -Liganden. Beispielsweise werden die lithiierten Derivate^[7] von **5** –



8 alle Wasser komplexieren. Zweitens ermöglicht die direkte Synthese von Wasserkomplexen, bei der man H_2O durch Reaktion mit einem festen Metallhydroxid einführt, eine hohe Flexibilität: in dem System nRH (organische Säure) + xL (zusätzlicher Ligand) + $M(OH)_{n(s)}$ können R, L und/oder x sowie M (und damit n) variiert werden. Wie erwähnt, reagiert $LiOH$ mit OxH und HMPA zu $(OxLi \cdot HMPA \cdot H_2O)_2$, während sich aus $Ba(OH)_2$ mit OxH (2 Äquiv.) und HMPA $Ox_2Ba \cdot 2HMPA \cdot 2H_2O$ (vgl. **1** und **2**) bildet^[8]. Die Verwendung von Metalloxiden anstelle von Hydroxiden verspricht eine noch größere Variationsbreite; beispielsweise erhält man aus der Reaktion von CaO mit OxH (2 Äquiv.) und HMPA den Komplex $Ox_2Ca \cdot 2HMPA \cdot H_2O$ (vgl. **3**)^[8]. Drittens können durch direkte Synthese auch andere kleine Liganden in Komplexe eingebaut werden; z. B. führt die Reaktion von Li_2S mit OxH (2 Äquiv.) und HMPA zu $(OxLi \cdot 2HMPA)_2 \cdot H_2S$ ^[8]. Abschließend bleibt zu bemerken, daß alle koordinierten Liganden (H_2O , H_2S und auch NH_3) sowohl durch die Komplexierung als auch durch die Wasserstoffbrückenbindungen zu den $Y^{\delta-}$ -Zentren der Anionen „aktiviert“ werden (wie auch anhand von ab-initio-MO-Rechnungen gezeigt wurde)^[21]. Dies bedeutet, daß ihre Metallierung (durch M oder M') erleichtert wird, und auf diese Weise homo- und heteronucleare mehrkernige Hydroxo-, Oxo- und Sulfidokomplexe zugänglich sind. Beispielsweise reagiert $OxLi \cdot TMEDA \cdot H_2O$ ^[1] mit $nBuLi$ zu $OxLi \cdot TMEDA \cdot LiOH$.

Experimentelles

1: 1.16 g (7.7 mmol) 2-Mercaptobenzoxazol und 1.06 g (7.7 mmol) Barium werden in 10 mL vorgekühltem Toluol unter Zugabe von HMPA (2.76 g, 15.4 mmol) suspendiert. Eine Reaktion setzt bei Raumtemperatur ein und hält unter Gasentwicklung zwei Tage an. Dabei bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der sich unter Erhitzen löst. Man filtriert die Lösung, um überschüssiges Metall zu entfernen, und kühlte auf 0 °C ab, wobei **1** in hellgelben Kuben kristallisiert. Rohausbeute: 1.64 g (44%); $F_p = 142-145^\circ C$; korrekte C,H,N,P-Analyse; 1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, 25 °C): $\delta = 7.68$ (m, 1 H), 7.24 (m, 1 H), 7.10 (m, 1 H), 6.88 (m, 1 H), 2.32 (d, $J = 9.5$ Hz, 27 H von HMPA).

2: Zu einer Lösung von 4.87 g (5.0 mmol) **1** in 10 mL Toluol werden ca. 0.18 mL (10 mmol) destilliertes Wasser gegeben. Hierbei fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der durch Zugabe von 30 mL Toluol und Erhitzen wieder in Lösung geht. Durch Abkühlen der Lösung erhält man **2** in mikrokristalliner Form. Ausbeute: 0.30 g (18%); $F_p = 200^\circ C$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; IR (Nujolverreibung): $\nu(O-H)$ von H_2O 3315 (ss) cm^{-1} ; 1H -NMR (C_2D_6SO , 250 MHz, 25 °C): $\delta = 7.08$ (m, 2 H), 6.94 (m, 1 H), 6.83 (m, 1 H), 3.37 (s, 3 H von H_2O).

3: Zu einer Lösung von 1.51 g (10 mmol) 2-Mercaptobenzoxazol und 3.58 g (20 mmol) HMPA in 20 mL Toluol werden 0.37 g (5 mmol) festes Calciumhydroxid (99 %, wasserfrei) gegeben. Nach 5 min Röhren geht der größte Teil in Lösung. Nach weiterem Röhren (15 min) bildet sich ein weißlicher Niederschlag. Dieser löst sich unter Erhitzen wieder auf; durch Kühlen der Lösung erhält man farblose Kristalle von **3**. Ausbeute: 3.31 g (90%); $F_p = 104-106^\circ C$; korrekte C,H,N,P-Analyse; IR (Nujolverreibung): $\nu(O-H)$ von H_2O 3388(s), 3260(w), 3150(s) cm^{-1} ; 1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, 25 °C): $\delta = 7.51$ (m, 1 H), 7.13 (m, 1 H), 6.96 (m, 1 H), 6.84 (m, 1 H), 4.68 (s, 2 H von H_2O), 2.21 (d, $J = 9.6$ Hz, 18 H von HMPA).

4: 1.13 g (1.54 mmol) **3** werden 3 h unter verminderter Druck (4 mbar) auf 130 °C erhitzt. Die anfänglich breiige Masse verwandelt sich dabei in ein weißes Pulver, das dann in 10 mL heißem Toluol gelöst wird. Nach Abkühlen der Lösung erhält man **4** in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 0.83 g (77%).

$F_p = 158-161^\circ C$; korrekte C,H,N,P-Analyse; IR (Nujolverreibung): keine $\nu(O-H)$ -Bande von H_2O ; nach kurzem Kontakt mit Luft erhält man allerdings ein Spektrum, das mit dem von **3** identisch ist; 1H -NMR (C_6D_6 , 250 MHz, 25 °C): $\delta = 7.40$ (m, 1 H), 7.11 (m, 1 H), 6.91 (m, 1 H), 6.76 (m, 1 H), 2.23 (d, $J = 9.4$ Hz, 18 H von HMPA).

Eingegangen am 27. November 1990 [Z 4297]

CAS-Registry-Nummern:

1: 132438-87-0; **2:** 132438-88-1; **3:** 132438-89-2; **4:** 132461-58-6; **Ba:** 7440-39-3.

- [1] D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 643.
- [2] D. R. Armstrong, D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [3] **1:** $C_{32}H_{62}BaN_1O_3P_2S_2$, $M_r = 975.3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.554(3)$, $b = 43.948(10)$, $c = 11.022(4)$ Å, $\beta = 107.71(3)^\circ$, $V = 4870(3)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.330$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 2016$, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 1.04$ mm $^{-1}$. Die Struktur wurde mit Patterson-Methode und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Zur Verfeinerung wurden 2643 unabhängige beobachtete Reflexe verwendet, die bei Raumtemperatur mit einem Nicolet-R3mV-Diffraktometer ($2\theta_{max} = 45^\circ$) gemessen wurden; anisotrope Auslenkungsparameter für Ba, S, P, O und einige N-Atome; die HMPA-Liganden sind stark fehlgeordnet. Wasserstoffatome wurden in die Verfeinerung nicht mit einbezogen; $R = 0.122$, $R_w = 0.128$ für 320 Parameter [9].
- [4] N. S. Poonia, A. V. Bajaj, *Chem. Rev.* 87 (1988) 55. Dieser Übersichtsartikel befaßt sich mit den Strukturen von Komplexen der 2. Hauptgruppe (besonders der schwereren Metalle Ca, Sr, Ba) mit macrocyclischen und auch kleinen Donorliganden.
- [5] **3:** $C_{26}H_{48}CaN_8O_8P_2S_2$, $M_r = 734.86$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.412(1)$, $b = 22.423(2)$, $c = 15.537(2)$ Å, $\beta = 104.28(1)^\circ$, $V = 3852.9$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.266$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 1560$, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.34$ mm $^{-1}$. Die Struktur wurde durch direkte Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst, und mit 3701 unabhängigen beobachteten Reflexen verfeinert. Die Daten wurden bei Raumtemperatur mit einem Stoe-Siemens-Diffraktometer ($2\theta_{max} = 45^\circ$) gesammelt; anisotrope Auslenkungsparameter für Ca, S, P, N, O und die C-Atome des Ox-Liganden; H-Atome isotrop in berechneten Lagen; $R = 0.073$, $R_w = 0.079$ für 382 Parameter [9].
- [6] W. C. Hamilton, J. A. Ibers: *Hydrogen Bonding in Solids*, Benjamin, New York 1968, S. 14-16.
- [7] D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, D. Barr, R. W. Porter, P. R. Raithby, T. R. E. Simpson, R. Snaith, D. S. Wright, K. Gregory, P. Mikulcik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [8] M. G. Davidson, R. Snaith, D. S. Wright, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

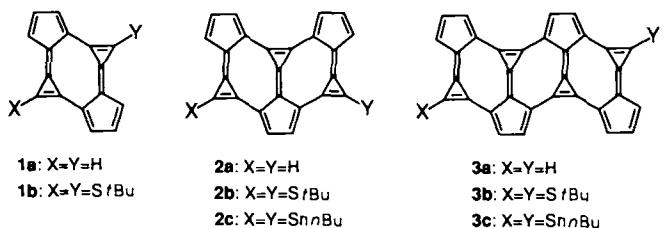
Tercalicen und Quatercalicen

Von *Toyonari Sugimoto**, *Mitsuhiko Shibata*, *Akihiko Sakai*, *Hiroshi Ando*, *Yoshihisa Arai*, *Masashi Sakaguchi*, *Zen-ichi Yoshida**, *Yasushi Kai**, *Nobuko Kanehisa* und *Nobutami Kasai**

Im Gegensatz zu Calicen^[1], das noch immer nicht synthetisiert werden konnte, wurde Bicalicen **1a**, das aus zwei Caliceneinheiten in einer Kopf-Schwanz-Orientierung zusammengesetzt ist, schon vor einigen Jahren von uns hergestellt^[21]. Eine Röntgenstrukturanalyse, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie Rechnungen ergaben, daß 2π - (dreigliedriger Ring) und 6π -Elektronenkonjugationen (fünfgliedriger Ring) aufgrund der Polarisation einer jeden Caliceneinheit erheblich zur Elektronenstruktur im Grundzustand beitragen^[3]. Diese Polarisation dürfte auch durch die Vermeidung einer

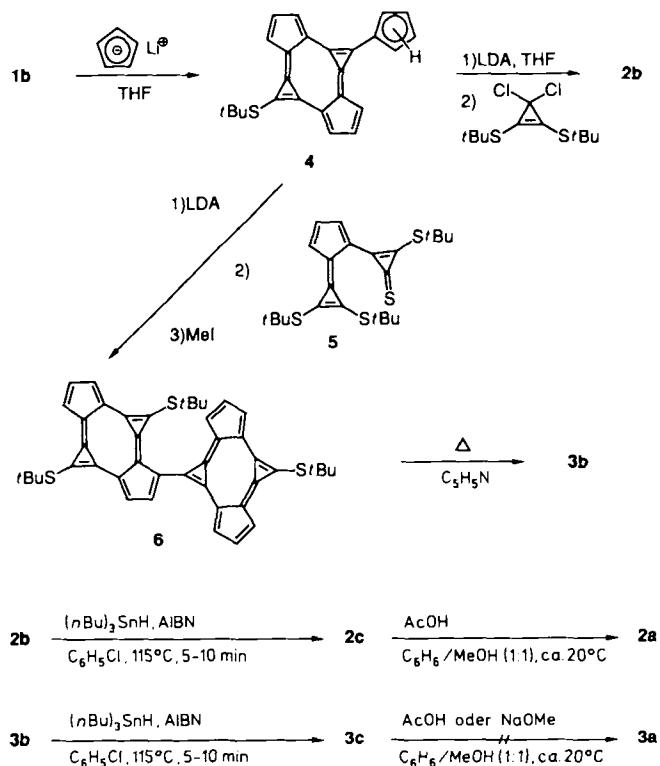
[*] Prof. Dr. T. Sugimoto, Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. M. Shibata, A. Sakai, H. Ando, Y. Arai, M. Sakaguchi
Department of Synthetic Chemistry
Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

Prof. Dr. Y. Kai, Prof. Dr. N. Kasai, N. Kanehisa
Department of Applied Chemistry
Osaka University
Yamadaoka, Osaka 565 (Japan)



antiaromatischen 16π -Elektronenkonjugation in der Peripherie begünstigt werden. Im nächsthöheren Homologen, dem Tercalicen $\mathbf{2a}$, könnte allerdings eine aromatische 22π -Elektronenkonjugation vorliegen, während Quatercalicen $\mathbf{3a}$ aufgrund von 28π -Elektronen in der Peripherie elektronisch zu $\mathbf{1a}$ analog wäre. Wir berichten hier über die Synthese des Kohlenwasserstoffs $\mathbf{2a}$ sowie der 3, 10- und 3, 17-Bis(*tert*-butylthio)-Derivate $\mathbf{2b}$ bzw. $\mathbf{3b}$. Aus der Molekülstruktur von $\mathbf{2b}$ sowie aus ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wird auf die Elektronenstrukturen von $\mathbf{2a}$ und $\mathbf{3a}$ geschlossen.

$\mathbf{2b}$ und $\mathbf{3b}$ wurden wie in Schema 1 beschrieben aus $\mathbf{1b}$ synthetisiert und in einem Zweistufenprozeß – Distannylier-



Schema 1.

rung und säure- oder basenkatalysierte Hydrolyse – in $\mathbf{2a}$ und $\mathbf{3a}$ überführt.

So wurde das 3,11-Bis(*tert*-butylthio)-Derivat $\mathbf{1b}$ ^[2b] mit Lithiumcyclopentadienid (20 Äquiv.) in THF bei 0°C zur zentralen Zwischenstufe $\mathbf{4}$ umgesetzt (Ausb. 82 %, Tabelle 1). Durch die sukzessive Reaktion von $\mathbf{4}$ mit zwei Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid (LDA) und 1,2-Bis(*tert*-butylthio)-3,3-dichlorocyclopropen^[4] (1 Äquiv.) in THF bei -78°C wurde $\mathbf{2b}$ erhalten (11%). Wurde $\mathbf{4}$ nacheinander mit LDA (2 Äquiv.), dem Calicenderivat $\mathbf{5}$ ^[4] (1 Äquiv.) bei -78°C und mit CH_3I (2 Äquiv.) bei Raumtemperatur behandelt, so entstand das Bis(bicalicen) $\mathbf{6}$ (20%), das durch 1 h Rückflußkochen in wasserfreiem Pyridin in $\mathbf{3b}$ überführt wurde (48%). Durch die Umsetzung von $\mathbf{2b}$ und $\mathbf{3b}$ mit Tri-*n*-bu-

tylzinnhydrid (10 Äquiv.) und Azobisisobutyronitril (AIBN) (3 Äquiv.) in Chlorbenzol^[5], wurden die Stannylderivate $\mathbf{2c}$ bzw. $\mathbf{3c}$ erhalten (8 bzw. 10 %). Die Behandlung von $\mathbf{2c}$ mit Essigsäure im Überschuß in Methanol/Benzol (1:1 v/v)^[5] ergab $\mathbf{2a}$ (59 %). Die Herstellung von $\mathbf{3a}$ gelang nicht, obwohl $\mathbf{3c}$ mit Essigsäure und Natriummethoxid^[8] unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt wurde. Vermutlich ist $\mathbf{3a}$ extrem säure- und basenempfindlich.

Die Röntgenstrukturanalyse von $\mathbf{2b}$ ^[6, 7] ergab, daß das Kristallgitter zwei kristallographisch unabhängige Moleküle enthält, die durch *syn*- und *anti*-Stellung der *tert*-Butylthio-Substituenten charakterisiert sind (Abb. 1 zeigt *syn*- $\mathbf{2b}$). So

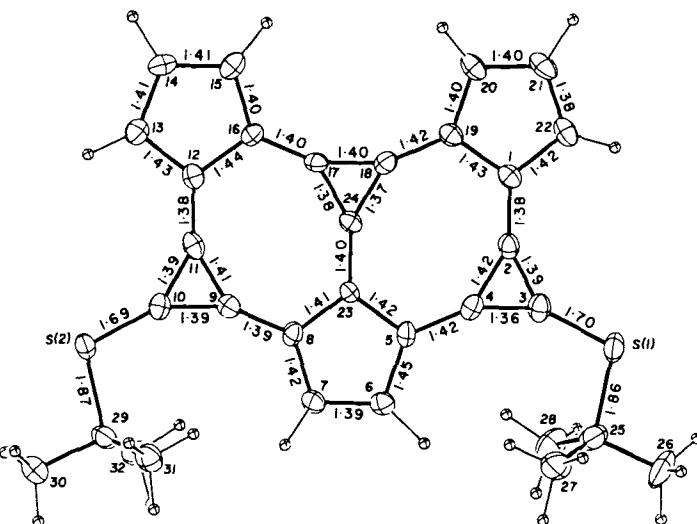


Abb. 1. Struktur von *syn*- $\mathbf{2b}$ im Kristall mit Bindungslängen. Die Nichtwasserstoffatome sind durch die thermischen Ellipsoide (20 % Wahrscheinlichkeit) und die Wasserstoffatome durch Kugeln mit einem Temperaturfaktor von 1.0 \AA^2 wiedergegeben. Die ESD-Werte für Bindungslängen liegen zwischen 0.009 und 0.019 Å.

wie die Gerüste von $\mathbf{1a}$ und $\mathbf{1b}$ ^[2, 3] praktisch planar sind, ist auch das Tercalicengerüst in $\mathbf{2b}$ fast völlig planar. Bezuglich der Bindungslängen sei folgendes angemerkt: 1) Die Brückenbindung des inneren Calicens (C23-C24) ist länger als die der äußeren. 2) Die C1-C19- und C12-C16-Bindungen sind die längsten in den fünfgliedrigen Ringen der äußeren Calicene. 3) Die C2-C4- und C9-C11-Bindungen sind genauso lang oder länger als die anderen Bindungen in den dreigliedrigen Ringen der äußeren Calicene. 4) Die C6-C7-Bindung ist die kürzeste im fünfgliedrigen Ring des inneren Calicens. 5) Die C17-C18-Bindung ist die längste Bindung im dreigliedrigen Ring des inneren Calicens. Die äußeren Calicene von $\mathbf{2b}$ haben eine ganz ähnliche Molekülstruktur wie die von $\mathbf{1b}$, während das innere Calicen anders ist.

Die ^1H -NMR-Daten von $\mathbf{2a}$, $\mathbf{2b}$ und $\mathbf{3b}$ sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[8]. Die chemischen Verschiebungen ($\delta = 7.94, 7.06, 6.96, 6.39$) der Protonen des äußeren Calicens von $\mathbf{2a}$ ähneln denen ($7.91, 7.11, 6.58$) von $\mathbf{1a}$. Für die Protonen des fünfgliedrigen Ringes des inneren Calicens liegt die chemische Verschiebung (6.80) zwischen denjenigen der tieffeld- und hochfeldverschobenen Protonen der äußeren fünfgliedrigen Ringe. Ähnlich ist die Situation beim Vergleich der chemischen Verschiebungen von $\mathbf{1b}$, $\mathbf{2b}$ und $\mathbf{3b}$. Diese Ergebnisse lassen nicht eindeutig auf diamagnetische und paramagnetische Ringströme im 22π -Elektronensystem $\mathbf{2a}$ ^[9] bzw. im 28π -Elektronensystem $\mathbf{3a}$ schließen, wie ja auch in $\mathbf{1a}$ durch die peripherie 16π -Elektronenkonjugation kein paramagnetischer Ringstrom induziert wurde. Die ^{13}C -NMR-Spektren von $\mathbf{2a}$ und $\mathbf{2b}$ ^[10] zeigen die erwarteten 13 Signale.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **2a**, **2b**, **2c**, **3b**, **3c**, **4**, und **6** [a].

2a: dunkelbraune Kristalle, $F_p = 110\text{--}115^\circ\text{C}$ (Zers.); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2930, 1770, 1740, 1573, 1535, 1260, 1100, 1025, 800$; UV: $\lambda_{max} [\text{nm}] (\log \epsilon) = 251(4.63), 290(4.34), 345(4.29), 382(4.36), 435(4.65), 522(3.31), 574(3.20)$, 662(2.87), 730(2.76); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.94$ (s, 2H), 7.01 (dd, $J = 3.5, 1.5$ Hz, 2H), 6.96 (dd, $J = 4.0, 1.5$ Hz, 2H), 6.80 (s, 2H), 6.39 (dd, $J = 4.0, 3.5$ Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 141.5, 131.9, 131.6, 126.0, 124.3, 120.4, 118.0, 114.5, 112.4, 109.3$; FD-MS: m/z 298 (M^{\oplus})
2b: dunkelgrüne Kristalle, $F_p = 110\text{--}115^\circ\text{C}$ (Zers.); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2970, 2940, 1565, 1535, 1265, 1100, 1020, 805$; UV: $\lambda_{max} [\text{nm}] (\log \epsilon) = 268(4.57), 322(4.42), 352(4.36), 403(4.42), 425(4.47), 454(4.68), 547(3.30), 610(3.47), \text{ca. } 760(2.52)$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.99$ (dd, $J = 3.4, 1.5$ Hz, 2H), 6.90 (dd, $J = 4.0, 1.5$ Hz, 2H), 6.73 (s, 2H), 6.41 (dd, $J = 4.0, 3.4$ Hz, 2H), 1.72 (s, 18H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 137.5, 134.8, 131.4, 131.3, 130.0, 129.5, 126.8, 124.4, 123.1, 119.0, 114.4, 111.2, 108.7, 48.4, 31.4$; FD-MS: m/z 386 (M^{\oplus})
2c: dunkelbraune Schmiere; IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2930, 1775, 1530, 1405, 1260, 1100$; UV: $\lambda_{max} [\text{nm}] (\log \epsilon) = 700(2.94), 628(3.06), 560(3.38), 437(4.72), 384(4.49), 342(4.48), 311(4.43)$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.10, 6.96$ (m, 4H), 6.83 (s, 2H), 6.50 (t, $J = 3.6$ Hz, 2H), 1.55–0.77 (m, 5H); FD-MS: m/z 878 (M^{\oplus})
3b: brauner Feststoff, $F_p = 186\text{--}200^\circ\text{C}$ (Zers.); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2900, 1795, 1510, 1450, 1385, 1365, 1265, 735$; UV: $\lambda_{max} [\text{nm}] (\log \epsilon) = 250(4.58), 268(4.55), 307(4.40), 340$ (sh, 4.43), 373(4.46), 414(4.36), 466(4.44), 498(4.78), 560 (sh, 3.88), 660(3.67), 740 (sh, 3.18); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.97$ (dd, $J = 3.7, 1.2$ Hz, 2H), 6.94 (dd, $J = 3.7, 1.2$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 6.79 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 6.46 (t, $J = 3.7$ Hz, 2H), 1.75 (s, 18H); MS: m/z 572 (M^{\oplus})
3c: dunkelbraune Schmiere; IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2958, 2925, 2852, 1770, 1716, 1552, 1516, 1468, 1402, 1365, 1329, 1261, 1088, 798, 742$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.15$ (dd, $J = 3.8, 1.5$ Hz, 2H), 7.11 (dd, $J = 3.8, 1.5$ Hz, 2H), 6.97 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 6.61 (t, $J = 3.8$ Hz, 2H), 1.66–0.81 (m, 54H); FD-MS: m/z 976 (M^{\oplus})
4: rotorange Kristalle, $F_p = 197\text{--}199^\circ\text{C}$; IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2900, 1820, 1557, 1340, 1068$; UV: $\lambda_{max} [\text{nm}] (\log \epsilon) = 252(4.26), 338(4.20), 403(4.23), 520(3.72)$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.45$ (m, 1H), 6.90 (d, 4H), 6.80 (m, 2H), 6.45 (t, 2H), 3.55 (br, s, 2H), 1.75 (s, 9H); MS: m/z 474 (M^{\oplus})
6: rotviolette Kristalle, $F_p = 175\text{--}190^\circ\text{C}$ (Zers.); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2940, 1805, 1545, 1340, 1255, 1090, 1065, 1020, 800$; UV: $\lambda_{max} [\text{nm}] (\log \epsilon) = 267(4.49), 344(4.46), 386(4.31), 416$ (sh, 4.20), 530(4.05); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.05$ (dd, 1H), 6.92 (m, 5H), 6.88 (d, 1H), 6.87 (d, 1H), 6.40 (t, 1H), 6.39 (t, 2H), 1.76 (s, 18H), 1.60 (s, 9H); MS: m/z 662 (M^{\oplus})

[a] ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei 400 bzw. 100.6 MHz gemessen; Solvens CDCl_3 , IR-Spektren von KBr-Preßlingen. UV-Spektren: Solvens CH_2Cl_2 .

Nach den chemischen Verschiebungen von **1a** und **1b**^[11] besteht kein Unterschied zwischen **1** und dem äußeren Calicen von **2**. Die drei Kohlenstoffatome des dreigliedrigen Ringes des inneren Calicens haben nahezu gleiche chemische Verschiebungen. Dagegen sind drei Kohlenstoffatome C5, C8 und C23 um $\Delta\delta = 5\text{--}12$ hochfeldverschoben. Dieses Ergebnis lässt auf eine Delokalisation einer positiven Ladung im dreigliedrigen Ring und eine Lokalisierung einer negativen Ladung auf den Kohlenstoffatomen C5, C8 und C23 des fünfgliedrigen Ringes schließen.

Zusammengefaßt: Wie bei **1a** liefert die Polarisation eines jeden Calicens einen bedeutenden Beitrag zur Elektronenstruktur von **2a** und **3a**^[12]. Das Ausmaß der Polarisation ist immer gleich (ca. 50%), unabhängig von der Art der Calicene in **1a**, **2a** und **3a** und obwohl das innere Calicen in **2a** eine deutlich andere polare Struktur annimmt als die äußeren. Der Beitrag der in den Formeln gezeigten mesomeren Grenzstrukturen ist ebenfalls beträchtlich. Da die Brückenbindung des inneren Calicens von **2b** am längsten ist, dürfte eine 16π -Elektronenkonjugation (wie in **1a**) **2b** besser beschreiben als eine periphere 22π -Elektronenkonjugation. Dies könnte analog für den Zustand der π -Elektronenkonjugation der kovalenten Struktur von **3a** gelten.

Eingegangen am 6. November 1990 [Z 4268]

[1] H. Prinzbach, H. Knöfel, E. Woischnik in E. D. Bergman, B. Pullman (Hrsg.): *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity*, Academic, New York 1971.

- [2] a) Z. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 1115; b) S. Yoneda, M. Shibata, S. Kida, Z. Yoshida, Y. Kai, K. Miki, N. Kasai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 63.
- [3] T. Sugimoto, M. Shibata, S. Yoneda, Z. Yoshida, Y. Kai, K. Miki, N. Kasai, T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7032.
- [4] Z. Yoshida, M. Shibata, S. Kida, S. Miki, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 345.
- [5] T. Sugimoto, M. Sakaguchi, H. Ando, T. Tanaka, Z. Yoshida, J. Yamauchi, A. A. Bothner-By, M. Lisicki, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1991), im Druck.
- [6] Von **2a** und **3b** konnten keine Einkristalle erhalten werden.
- [7] Kristalldaten von **2b**: orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 25.723(2)$, $b = 21.979(3)$, $c = 18.384(1)$ Å, $V = 10393.9(16)$ Å 3 , $Z = 16$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.213$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 4000$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 19.4$ cm $^{-1}$. Die Röntgenbeugungsdaten wurden auf einem Rigaku-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung einer Nickel-gefilterten CuK_{α} -Strahlung gemessen. Es wurden 6529 unabhängige Reflexe bis zu $2\theta = 110^\circ$ mit der $\theta\text{-}2\theta$ -Scan-Technik gesammelt. Die Intensitätsdaten wurden für die gewöhnlichen Lorentz- und Polarisationseffekte korrigiert, eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die Struktur wurde mit der direkten Methode (SHELXS-86) gelöst und durch die Vollmatrix kleinste-Quadrat-Methode (XRAY-76) unter Verwendung der 3477 beobachteten Reflexe [$|F_0| > 3\sigma(F_0)$] bis zu einem R -Wert von 0.084 und einem R_w -Wert von 0.099 einschließlich der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern und Wasserstoffatomen mit isotropen Parametern verfeinert ($R = \sum(|F_0|-|F_c|)/\sum|F_0|$, $R_w = [\sum w(|F_0|-|F_c|)^2/\sum w|F_0|^2]^{1/2}$, $w = [\sigma^2(F_0) + 0.003(F_0)]^{-1}$). Die begrenzte Genauigkeit der Strukturanalyse könnte von der ziemlich schwachen Beugungsintensität der Reflexe mit großem Winkel herrühren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Gemessen in CDCl_3 , **1a**: $\delta = 7.91$ (s, 2H), 7.11 (d, $J = 3.7$ Hz, 4H), 6.58 (t, $J = 3.7$ Hz, 2H); **1b**: $\delta = 6.87$ (d, $J = 3.8$ Hz, 4H), 6.40 (t, $J = 3.8$ Hz, 2H), 1.75 (s, 18H).
- [9] Die Signale der äußeren Protonen von [22]Annulen erscheinen bei $\delta = 9.70\text{--}8.50$ (R. M. McQuilkin, B. W. Metcalf, F. Sondheimer, *Chem. Commun.* 1971, 338).
- [10] Aufgrund seiner geringen Löslichkeit konnte von **3b** kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum gemessen werden.
- [11] Gemessen in CDCl_3 , **1a**: $\delta = 140.9, 130.5, 124.7, 117.8, 110.2$; **1b**: $\delta = 135.9, 128.2, 127.5, 123.0, 109.0, 48.0$.
- [12] Diese Vermutung wird durch graphentheoretische Rechnungen (J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5913; J. Aihara, T. Horikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 1853) gestützt. Alle drei- und fünfgliedrigen Ringe weisen hohe Resonanzenergien auf, während die Werte der peripheren 22- und 28gliedrigen Ringe vernachlässigbar klein sind. Die Rechnungen zeigen zudem, daß die prozentualen Resonanzenergien, die ein Maß für die Stabilisierung der π -Elektronensysteme sind, für **2a** (0.63) und **3a** (0.57) noch groß sind, wenn auch kleiner als die von **1a** (0.87).

Parabolisches Wachstum eines selbstreplizierenden Hexadesoxynucleotids mit einer 3'-5'-Phosphoamidat-Bindung **

Von Günter von Kiedrowski*, Britta Wlotzka,
Jörg Helbing, Matthias Matzen und Stephan Jordan

Die Suche nach Minimalmodellen für selbstreplizierende Systeme auf der Grundlage von Oligonucleotiden oder verwandten Verbindungen ist von großem Interesse im Zusammenhang mit der frühen Evolution („RNA-Welt“)^[1]. 1986 haben wir gezeigt, daß die in Gegenwart des Carbodiimids EDC ablaufende Synthese der Hexadesoxynucleotid-Matrize **T**¹ aus den Tridesoxynucleotiden **A**¹ und **B**¹ zu einem kleinen, jedoch wohldefinierten Anteil über einen autokatalytischen Reaktionskanal führt, ein erster Hinweis auf Selbstreplikation in einem enzymfreien Reaktionssystem^[12].

[*] Dr. G. von Kiedrowski, Dipl.-Chem. B. Wlotzka, Dr. J. Helbing, Dipl.-Chem. M. Matzen, Dipl.-Chem. S. Jordan
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Ergebnisse wurden erstmals vorgetragen auf dem Symposium „Molecular Biology and the Origin of Life“ (Berkeley, USA, 15.–21. Juli 1990).