

sich mit präparativer HPLC an einer Kieselgel-Säule trennen. Die absolute Konfiguration von **10b** und **10b'** wurde abgesichert durch einen qualitativen Vergleich mit den bekannten CD-Spektren der *trans*-konfigurierten Addukte<sup>[14]</sup>, die aus in vitro Umsetzungen von (+)- und (–)-*anti*-BPDE mit Kalbsthymus-DNA, enzymatischem Abbau der DNA und Trennung der anfallenden *cis/trans*-Produkte erhalten wurden. Während das zuerst eluierende Diastereomer **10b** mit (10*R*)-Konfiguration dem *trans*-geöffneten Addukt des (–)-*anti*-(7*S*,8*R*,9*R*,10*S*)-BPDE zuzuordnen ist, entspricht das polarere Diastereomer **10b'** mit (10*S*)-Konfiguration dem analogen Addukt des ultimal cancerogenen (+)-*anti*-(7*R*,8*S*,9*S*,10*R*)-BPDE<sup>[14]</sup>.

Die hier beschriebene Synthesestrategie ermöglicht an der exocyclischen Aminogruppe alkylierte Desoxyguanosine gezielt herzustellen. N<sup>2</sup>-Desoxyguanosinderivate von Epoxiden sind so mit gesicherter Struktur zugänglich. Die Trifluormethansulfonatgruppe bietet dabei gegenüber dem Fluor-substituenten hinsichtlich der Reaktivität und der problemlosen Einsetzbarkeit von Silylschutzgruppen am Desoxyribose-Teil methodische Vorteile. Die Orthogonalität der verwendeten Schutzgruppen eröffnet hierbei die Möglichkeit eines sequenzselektiven Einbaus dieser Addukte in Oligonucleotide<sup>[9a,b]</sup>, die als interessante Werkzeuge<sup>[15]</sup> zur mechanistischen Untersuchung der durch definierte Addukte ausgelösten Mutationsereignisse in der DNA dienen können.

### Experimentelles

**3a**: 2.00 g (3.1 mmol) **2a** werden portionsweise bei 0 °C in 25 mL *n*-Pentynitrit eingerührt. Während sich der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmt, geht der Feststoff unter Stickstoffentwicklung in Lösung. Es wird sofort unter Hochvakuum eingeengt und das Rohprodukt über Flash-Chromatographie (SiO<sub>2</sub>, Ethylacetat/Petrolether, 1:1) gereinigt. **3a** wird als viskoses Öl erhalten. Aush.: 0.95 g (50%).  $[\alpha]_D^{20} = +4.5$  ( $c = 0.3$ , Methanol); NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.12$  (d, 2H, Ph), 7.89 (s, 1H, Purin), 7.46 (d, 2H, Ph), 6.33 (pseudo-t, 1H, H<sub>1</sub>), 4.84 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>), 4.55–4.51 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 3.94 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 3.89 (dd, 1H, H<sub>5</sub>), 3.77 (dd, 1H, H<sub>5</sub>), 3.25 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.52–2.49 (m, 1H, H<sub>2</sub>), 2.48–2.26 (m, 1H, H<sub>2</sub>), 0.80 (s, 18H, *t*Bu), 0.03 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>); MS (FD):  $m/z$  646 ( $M^+$ ).

**4a**: 0.50 g (0.77 mmol) **3a** werden in 25 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 1 mL Triethylamin versetzt. Der Lösung werden bei 0 °C unter Rühren 130 mg (0.77 mmol) Trifluormethansulfonylchlorid zugesetzt. Nach 15 min wird die Reaktionsmischung eingeengt und mittels Flash-Chromatographie (SiO<sub>2</sub>, Ethylacetat/Petrolether, 1:2) gereinigt. Das zunächst ölige Produkt **4a** kristallisiert bei –20 °C innerhalb von 24 h. Aush.: 510 mg (85%),  $F_p = 72$  °C,  $[\alpha]_D^{20} = +5.9$  ( $c = 2.6$ , Methanol); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.31$  (s, 1H, Purin), 8.15 (d, 2H, Ph), 7.46 (d, 2H, Ph), 6.35 (pseudo-t, 1H, H<sub>1</sub>), 4.81 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>), 4.57 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 4.00 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 3.84 (dd, 1H, H<sub>5</sub>), 3.75 (dd, 1H, H<sub>5</sub>), 3.30 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>), 2.59–2.54 (m, 1H, H<sub>2</sub>), 2.45–2.41 (m, 1H, H<sub>2</sub>), 0.89 (s, 9H, *t*Bu), 0.87 (s, 9H, *t*Bu), 0.08 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.06 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>); MS (FAB):  $m/z$  778 ( $M^+$ , 65%).

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von **4a, b** mit Aminen und Aminoalkoholen: 0.13 mmol **4a, b** und 40 mmol Amin **5–7** oder Aminoalkohol **8–10** werden in 10 mL DMF solange gerührt (Reaktionstemperatur vgl. Tabelle 1), bis sich dünnsschichtchromatographisch kein **4a, b** mehr nachweisen läßt. Das DMF wird im Hochvakuum abdestilliert. Die Rohprodukte reinigt man durch Flash-Chromatographie (SiO<sub>2</sub>, Ethylacetat/Petrolether, 1:3 für die Aminderivate; 1:1 für die Aminoalkoholderivate); die Trennung in die diastereomeren Addukte **10b, 10b'** gelingt durch präparative HPLC (5  $\mu$ , SiO<sub>2</sub>) mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Aceton (98.5:1.5) als Eluens (**10b** ist das zu erst eluierende Addukt).

Eingegangen am 8. Juli,  
veränderte Fassung am 11. Dezember 1992 [Z 5453]

- [1] Übersichten: a) E. C. Miller, J. A. Miller, *Pharmacol. Rev.* **1966**, *18*, 805; b) J. A. Miller, *Cancer Res.* **1970**, *30*, 559.
- [2] Übersichten: a) R. G. Harvey, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 218; b) A. Dipple, R. C. Moschel, C. A. H. Bigger in *Chemical Carcinogens (ACS Monogr.* **1984**, *182*), S. 41.
- [3] R. C. Moschel, W. R. Hudgins, A. Dipple, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4180.
- [4] a) Übersichten: P. C. Srivastava, R. K. Robins, R. B. Meyer in *Chemistry of Nucleosides and Nucleotides, Vol. 1* (Hrsg.: L. B. Townsend), Plenum, New York, **1988**, S. 113–281; b) G. E. Wright, E. F. Baril, V. M. Brown, N. C. Brown, *Nucleic Acids Res.* **1982**, *10*, 4431; c) G. E. Wright, L. W. Dudycz, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 175; d) J. F. Gerster, R. K. Robins, *J. Am.*

*Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3752; c) M. J. Robins, B. Uznanski, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2608.

- [5] R. Casale, L. W. McLaughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5264.
- [6] F. Himmelbach, B. S. Schulz, T. Trichtinger, R. Charubala, W. Pfeleiderer, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 59.
- [7] Y. Hayakawa, M. Hirose, R. Noyori, *Nucleic Acids. Res. Symp. Ser.* **1990**, *22*, 1.
- [8] E. J. Corey, J. W. Suggs, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3224.
- [9] a) H. Lee, M. Hinz, J. J. Stezowski, R. G. Harvey, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6773; b) B. Zajc, M. K. Lakshman, J. M. Sayer, D. M. Jerina, *ibid.* **1992**, *33*, 3409; die Autoren berichten auch über eine Umsetzung von ( $\pm$ )-10-Amino-7,8,9-trihydroxy-7,8,9,10-tetrahydrobenzo[*a*]pyren mit einem silylierten 2-Fluor-desoxyinosinderivat ohne Charakterisierung der Produkte und Angabe der Ausbeute.
- [10] S. Monnerjahn, A. Seidel, P. Steinberg, F. Oesch, M. Hinz, J. J. Stezowski, A. Hower, D. H. Phillips, H. R. Glatt in *Proc. Int. Meet. Postlabelling Methods for the Detection of DNA Adducts*, Lyon (Frankreich), **1992**, im Druck.
- [11] a) L. Latif, R. C. Moschel, K. Hemminki, A. Dipple, *Chem. Res. Toxicol.* **1988**, *1*, 364; b) K. Pongracz, S. Kaur, A. L. Burlingame, W. J. Bodell, *Carcinogenesis* **1992**, *13*, 315.
- [12] Zur stereoselektiven Synthese von ( $\pm$ )-**10** siehe: M. Lakshman, D. V. Nadkarni, R. E. Lehr, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4892. Eine O-N-Acylgruppenwanderung wird unter den Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.
- [13] M. K. Lakshman, J. M. Sayer, D. M. Jerina, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6589.
- [14] a) S. C. Cheng, B. D. Hilton, J. M. Roman, A. Dipple, *Chem. Res. Toxicol.* **1989**, *2*, 334; b) J. M. Sayer, A. Chadha, S. K. Agarwal, H. J. C. Yeh, H. Yagi, D. M. Jerina, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 20.
- [15] A. K. Basu, J. M. Essigmann, *Chem. Res. Toxicol.* **1988**, *1*, 1.

## Tetracyanhydrochinon und sein Dimorpholinium-Salz, Wasserstoffbrücken O–H $\cdots$ N und O $\cdots$ H– $\text{N}^+$ zu Stickstoff-Basen unterschiedlicher Stärke

Von Hans Bock\*, Wolfgang Seitz, Zdenek Havlas und Jan W. Bats

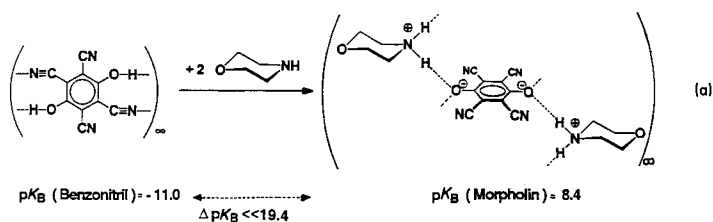
Gewidmet Professor Meir Lahav

Mehrere Wasserstoffbrücken in<sup>[1]</sup> und zwischen<sup>[2,4]</sup> Molekülen wirken insbesondere bei kooperativer Steigerung ihrer meist geringen Energie-Einzelbeiträge strukturbestimmend. Die H-Brücken-Dynamik A– $\text{H}^{\oplus}\cdots\text{B}\leftrightarrow\text{A}\cdots\text{H}^{\oplus}\text{B}$  im Zeitbereich von etwa 10<sup>–9</sup> s ermöglicht über molekulare Erkennung zugleich die rasche, biochemisch wichtige und derzeit an Modellverbindungen vielfältig untersuchte Optimierung von Selbstorganisationsvorgängen<sup>[2,3]</sup>. Die Struktur von Molekülen und Molekülaggregaten mit Wasserstoffbrücken läßt sich zusätzlich durch die relativen Elektronendichten an deren Protonendonor- und Protonenacceptor-Zentren beeinflussen<sup>[1–4]</sup>. So führt der Ersatz von Chlorid-Ionen als elektronenreichen externen H-Brücken-Acceptoren (Cl $\cdots\text{H}^{\oplus}\text{N}$ ) in Tetrapyridylpyrazin-Dihydrochlorid durch nicht protonierbare Tetraphenylborat-Ionen zu einem eingeebneten Molekülgerüst mit außerordentlich kurzen *intramolekularen* N $\cdots\text{H}^{\oplus}\text{N}$ -Brücken zwischen benachbarten

- [\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. W. Seitz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50  
Dr. J. W. Bats  
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt  
Dr. Z. Havlas  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der  
Tschechoslowakischen Akademie  
der Wissenschaften in Prag (Tschechische Republik)

- [\*\*] Strukturen ladungsgestörter und räumlich überfüllter Moleküle, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 18. Mitteilung: Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, *J. Int. Quantum Chem.* **1992**, *44*, 449.

Pyridinringen<sup>[1]</sup>. Hier berichten wir über drastische Strukturänderungen durch Wasserstoffbrücken-Reorganisation bei der Umsetzung von Tetracyanhydrochinon mit der sehr viel stärkeren Stickstoff-Base Morpholin [Gl. (a)].



Entsprechend dem allgemeinen Reaktionsschema zwischen Brønsted-Säuren AH und -Basen B –  $AH + B \rightleftharpoons (A-H \cdots B) \rightleftharpoons (A^{\ominus} \cdots H^{\oplus}B)$  – kristallisiert das saure Hydrochinon  $AH_2$  vierfach H-verbrückt mit den schwach basischen Cyan-Substituenten als H-Acceptoren (Abb. 1 a, b). Nach Zusatz der nahezu 20  $pK_B$ -Einheiten stärkeren (!) Base B Morpholin<sup>[5]</sup> erfolgt ein doppelter Protonentransfer zum Dimorpholinium-Salz  $(HB^{\oplus})_2A^{2\ominus}$  unter Bildung des energetisch günstigen Dianions  $A^{2\ominus}$ . Hierbei werden vier H-Brücken  $O-H \cdots N$  an gegenüberliegenden Seiten jedes Sechsrings gegen jeweils vier Brücken  $O^{\ominus} \cdots H^{\oplus}N$  außerhalb der Ringebenen ausgetauscht (Abb. 1 c, d).

Nach einer Recherche von Wasserstoffbrücken an Nitril-Acceptoren<sup>[8]</sup> sind nahezu 1000 Beispiele bekannt, und die kleinsten  $O(H) \cdots NC$ -Abstände betragen für Cyanessigsäure<sup>[8g]</sup> und Hexacyanocobaltat(III)-Dihydrat<sup>[8h]</sup> jeweils 279 pm. Mit seinem  $O(H) \cdots NC$ -Abstand von nur 277 pm

enthält Tetracyanhydrochinon daher die kürzeste aller bislang bekannten  $O-H \cdots NC$ -Wasserstoffbrücken (Abb. 1 b). Auffällig sind auch die aufgeweiteten Winkel  $CCO = 125^\circ$  und  $COH = 115^\circ$ ; hierdurch wird eine angenähert lineare Anordnung  $O(H) \cdots NC$  mit einem Brückenwinkel  $OHN = 162^\circ$  erreicht. Die Bindungslänge  $O-H$  ist nach Vergleich mit Neutronenbeugungsdaten<sup>[1, 2, 4]</sup> auf etwa 100 pm zu korrigieren, so daß für den Abstand  $H \cdots N$  etwa 180 pm resultieren sollten (Abb. 1 b).

Bei Umkristallisation von Tetracyanhydrochinon in Gegenwart der stärkeren Stickstoff-Base Morpholin<sup>[5]</sup> entstehen unter zweifachem Protonentransfer Tetracyanhydrochinon-Dianion und zwei Morpholinium-Kationen [Gl. (a)], welche erneut ein durch Wasserstoffbrücken verknüpftes Aggregat bilden. Eine Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse (Abb. 1 c, d) belegt, daß nunmehr polare Brücken  $O^{\ominus} \cdots H^{\oplus}N$  vorliegen und diese oberhalb und unterhalb der Sechsringebenen angeordnet sind. An beiden beteiligten Zentren, dem Hydrochinon-Dianion-Sauerstoff und dem Morpholinium-Stickstoff, wird Bifurkation<sup>[2-5, 9]</sup>  $H \cdots O^{\ominus} \cdots H$  und  $\cdots H^{\oplus}N \cdots H$  beobachtet. Die Abstände  $O^{\ominus} \cdots H^{\oplus}N$  sind mit 271 und 275 pm kürzer als in Tetracyanhydrochinon (Abb. 1 b, d), desgleichen die mittleren Abstände  $O^{\ominus}-C$  ( $\Delta d_{OC} = -4$  pm) und  $(N)C-C$  ( $\Delta d_{CC} = -9$  pm). Auffällig ist des weiteren der durch den  $O^{\ominus}$ -Donorsubstituenten auf  $114^\circ$  verkleinerte Benzol-*ipso*-Winkel<sup>[10]</sup>.

Zur Erläuterung der unerwarteten Strukturbefunde liefern umfangreiche, meist geometrieoptimierte PM3-Berechnungen<sup>[11]</sup> folgende Hinweise:

1) Monomeres Tetracyanhydrochinon sollte in der Gasphase eine Struktur<sup>[11a]</sup> aufweisen, welche bis auf die Winkel  $COH$  (ber.  $109^\circ$ ) und die Bindungslänge  $O-H$  (ber. 95 pm)

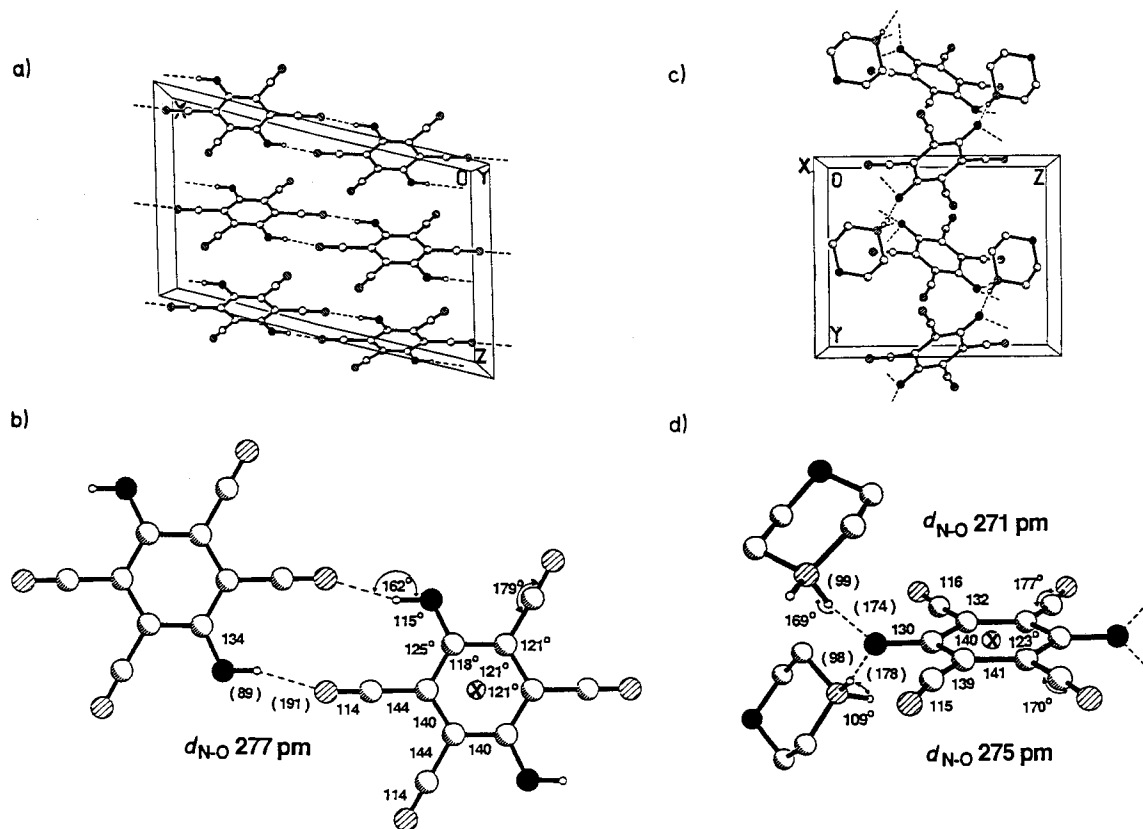


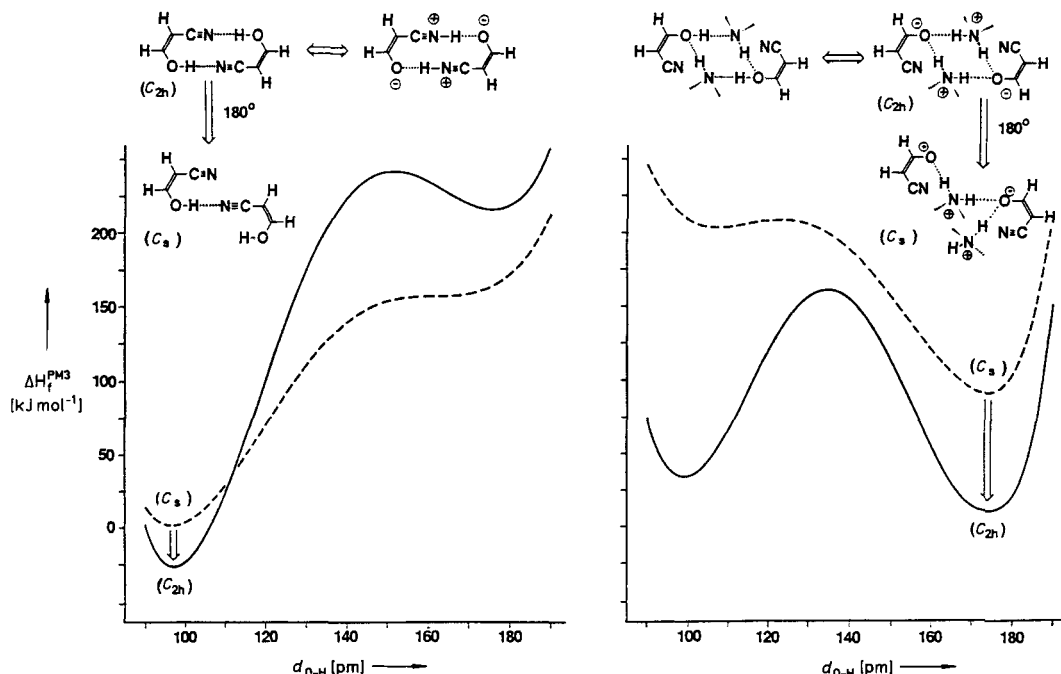
Abb. 1. Einkristallstrukturen von Tetracyanhydrochinon [6] und seinem Dimorpholinium-Salz [7]: a) Hydrochinon-Stränge in Richtung 110 mit Einheitszelle ( $Z = 4$ ; kürzester Kettenabstand 308 pm) sowie b) Ausschnitt mit vier Brücken  $OH \cdots NC$  und wesentlichen Strukturdaten. c) Packung des Dimorpholinium-Salzes in Richtung  $x$  mit Einheitszelle ( $Z = 2$ ) sowie d) Ausschnitt mit vier Brücken  $O^{\ominus} \cdots H^{\oplus}N$  und wesentlichen Strukturdaten. ●: O; ⊙: N; ⊖: Kristallographische Inversionszentren.

mit der im Kristall (Abb. 1 b) übereinstimmt; die Struktur wird offensichtlich durch die Bildung von H-Brücken nicht signifikant verändert. Die PM3-Bildungsenthalpie des Monomers erniedrigt sich in den ausgehend von den Kristallstrukturdaten berechneten Di- und Trimeren um  $\Delta\Delta H_f^{\text{PM3}} = -27$  bzw.  $-53 \text{ kJ mol}^{-1}$  [11a], so daß pro Wasserstoffbrücke  $\text{OH} \cdots \text{NC}$  ein Mittelwert von  $-13 \text{ kJ mol}^{-1}$  resultiert.

2) Die für Selbstorganisationsphänomene wichtige Frage, ob die paarweise Bildung von Wasserstoffbrücken  $(\text{O}-\text{H} \cdots \text{NC})_2$  (Abb. 1 a, b) durch einen kooperativen Effekt<sup>[2]</sup> begünstigt wird, läßt sich durch Potentialberechnungen für das erheblich kleinere, jedoch alle wesentlichen Strukturmerkmale widerspiegelnde Modellsystem aus zwei Molekülen (Z)-2-Hydroxyethencarbonitril klären (Schema 1 links). Dessen Wahl wird durch die PM3-geometrieop-

rell nachgewiesenen Ladungstrennung (Abb. 1 c, d) eine andersartige Abhängigkeit vom Abstand  $d_{\text{O} \cdots \text{H}}$ : Hier sind bei konstantem Abstand  $\text{O} \cdots \text{N}$  von 280 pm die polaren Strukturen  $(\text{O}^\ominus \cdots \text{H}-\text{N}^\oplus\text{H})_{1,2}$  deutlich stabiler, obwohl auch für Brücken  $(\text{O}-\text{H} \cdots \text{N})_{1,2}$  jenseits der hohen Barriere von etwa  $130 \text{ kJ mol}^{-1}$  ein ausgeprägtes Minimum bei  $d_{\text{O}-\text{H}} \approx 100 \text{ pm}$  resultiert. Die Bildungsenergien pro Wasserstoffbrücke werden für das einfach verbrückte Dimer ( $n=1$ ,  $C_s$ ) zu  $37 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für das doppelt verbrückte Dimer ( $n=2$ ,  $C_{2h}$ ) zu  $55 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet: Der kooperative Effekt übersteigt daher mit etwa 32 % den für die unpolaren Bindungen  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$  abgeschätzten beträchtlich.

Ein Vergleich der Strukturdaten (Abb. 1) und der Ergebnisse der Berechnungen (Schema 1) ergibt somit, daß die Stärke der H-Brücken und die kooperativen Effekte mit stei-



Schema 1. PM3-Potentialberechnungen ( $\Delta H_f^{\text{PM3}}$ ) für die Modell-Dimere aus zwei Molekülen (Z)-2-Hydroxyethencarbonitril (links) sowie je zwei Molekülen (Z)-2-Hydroxyethencarbonitril und Dimethylamin (rechts) in Abhängigkeit vom Abstand  $d_{\text{O} \cdots \text{H}}$  (Dimere mit einfacher H-Brücke und  $C_s$ -Symmetrie ---; Dimere mit paarweisen Wasserstoffbrücken und  $C_{2h}$ -Symmetrie —).

timierten Strukturen<sup>[11b]</sup> gestützt: Von den durch eine  $180^\circ$ -Drehung um eine H-Brücke ineinander überführbaren Dimeren mit einer Wasserstoffbrücke  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{NC}$  (Symmetrie  $C_s$ , Schema 1 links: ---) oder einem Paar derselben (Symmetrie  $C_{2h}$ , Schema 1 links: —) stimmt letztere mit der für Tetracyanhydrochinon experimentell ermittelten (Abb. 1 b) zufriedenstellend überein. Wird das H-Zentrum jeweils entlang des geometrieoptimierten  $\text{O} \cdots \text{N}$ -Abstandes von etwa 280 pm verschoben, so resultieren unsymmetrische Doppelminimum-Potentiale (vgl. hierzu<sup>[11]</sup>), welche OH-seitig jeweils ausgeprägte Minima bei etwa 100 pm zeigen und NH-seitig wegen der erforderlichen Ladungstrennung wesentlich höher liegen. Für die unpolaren Einheiten  $(\text{OH} \cdots \text{NC})_{1,2}$  werden pro Wasserstoffbrücke Bildungsenergie-differenzen  $\Delta\Delta H_f^{\text{PM3}}$  von  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$  für das einfache H-überbrückte ( $n=1$ ,  $C_s$ ) und von  $19 \text{ kJ mol}^{-1}$  für das zweifach H-überbrückte Dimer ( $n=2$ ,  $C_{2h}$ ) berechnet<sup>[11]</sup>; der kooperative Effekt sollte somit etwa 10 % betragen.

3) Die PM3-Bildungsenthalpien<sup>[11c]</sup> für die Modell-Dimere aus den Struktureinheiten  $(\text{NCHC}=\text{CH})\text{O}^\ominus \cdots \text{H}-\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_2$  (Schema 1 rechts) zeigen infolge der struktu-

gender Polarität  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N} \rightleftharpoons \text{O}^\ominus \cdots \text{H}-\text{N}^\oplus$  zunehmen. Die hierdurch verdeutlichte Abhängigkeit der Struktur H-verbrückter Molekülaggregate von der Basizität des Protonen-acceptor-Zentrums<sup>[11-4]</sup>, welche weitreichende biochemische Konsequenzen hat<sup>[2]</sup>, läßt sich an zahlreichen Molekülaggagaten mit Wasserstoffbrücken durch Zusatz stärkerer Basen weiter testen<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 9. März,  
ergänzte Fassung am 29. Juli 1992 [Z 5487]

- [1] H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 299, zit. Lit., insbesondere Q.-C. Yang, M. F. Richardson, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, 45, 312.
- [2] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Heidelberg, **1992**.
- [3] Weitere ausgewählte Beispiele von Strukturen mit mehreren Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Bausteinen: a) Die bei Selbstorganisation von fünf über Alkylketten verknüpften Cyanursäure/Melamin-Bausteinen entstehenden Molekülaggregate bilden zwei Schichten mit jeweils 18 H-Brücken (C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 712; *ibid.* **1992**, 114, 5473). b) Guanidium-Benzol-27]Krone-9-Salze enthalten

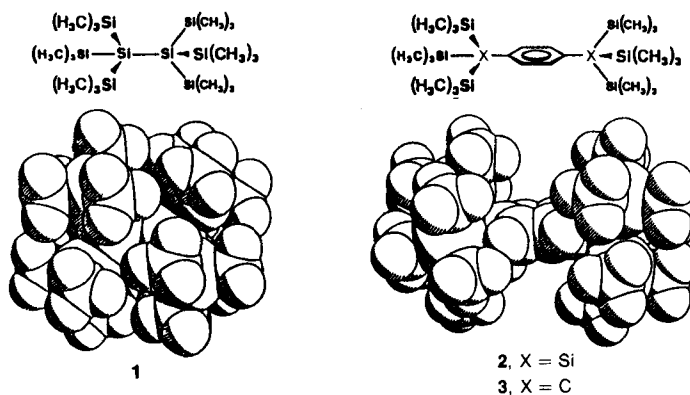
- sechs H-Brücken (J. W. H. M. Uiterwijk, S. Harkema, J. Geevers, D. N. Rheinoudt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 200. c) 5-Methylhypoxanthinhydrochlorid-hydrat besteht aus dimeren Struktureinheiten mit fünf H-Brücken (J. Gao, S. Bondon, G. Wipf, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9610, zit. Lit.). d) Tetramethylammonium-Salze können in Clathraten  $[R_4N^+(H_2O)_2]OH^-$  mit 36 H-Brücken kristallisieren (D. Mootz, R. Seidel, *J. Inclusion Phenom.* **1990**, 8, 139). e) D-Alanin-Kristalle wachsen in (001)-Richtung (I. Weissbuch, L. Addadi, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Science* **1991**, 253, 637).
- [4] Ausgewählte Übersichtsartikel zu Wasserstoffbrücken: a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford **1987**, S. 355–376; b) J. Elmsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, 9, 91–124; c) R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 320; d) R. Desiraju, *ibid.* **1991**, 24, 290.
- [5] Vgl. beispielsweise R. Stewart, *The Proton: Applications to Organic Chemistry*, Academic Press, New York, **1985**.
- [6] a) Die Synthese von Tetracyanhydrochinon (K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hoffmann, R. Kern, *Tetrahedron* **1965**, 21, 2239) erfolgt vorteilhaft über das Dichlor-Derivat, da sich bei der Cyanierung die Ansatzgröße verzeffachen und die Ausbeute auf über 90% steigern läßt. Einkristalle lassen sich aus Dimethoxyethan (DME) züchten; in *n*-Hexan-Atmosphäre wachsen innerhalb 12 h gelbe Nadeln. Fp = 251 °C (Zers.). b) Kristallstrukturanalyse ( $C_{10}H_2N_4O_2$ ),  $M_r = 210,15 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $a = 1600,5(1)$ ,  $b = 573,45(4)$ ,  $c = 1009,8(1) \text{ pm}$ ,  $\beta = 105,494(9)^\circ$ ,  $V = 893,1(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$  (293 K),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1,563 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 9,4 \text{ cm}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15 Int. Tab.), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 3325 Reflexe im Bereich  $2 < 2\theta < 132^\circ$ , davon 775 unabhängige mit  $I > 0(I)$ , Strukturaufklärung mit direkten Methoden (MULTAN 80),  $N = 770$ ,  $N_p = 78$ ,  $R = 0,030$ ;  $R_w = 0,045$ ,  $\omega = 4F^2/[\sigma^2(I) + (0,03 F^2)^2]$ . C-, N-, O-Lagen anisotrop verfeinert. H durch Differenz-Fourier-Analyse gefunden und mit konstantem Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Empirische Absorptionskorrektur mit Programm DIFABS (Faktoren zwischen 0,94 und 1,07); Restelektronendichte  $< 0,16 \text{ e \AA}^{-3}$ . Das Molekül liegt um ein kristallographisches Inversionszentrum. c) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56968, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) Das Dimorpholinium-Salz von Tetracyanhydrochinon wird durch Zugabe von zwei Äquivalenten Morpholin zu einer Lösung von Tetracyanhydrochinon in Diethylether bei Raumtemperatur ausgefällt und aus Methanol umkristallisiert; erhalten werden rote Nadeln, Fp  $> 300^\circ\text{C}$ . b) Kristallstrukturanalyse ( $C_{10}N_4O_2 \cdot 2C_4H_9NO$ ),  $M_r = 384,39 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $a = 872,0(3)$ ,  $b = 939,6(3)$ ,  $c = 1167,4(5) \text{ pm}$ ,  $\beta = 91,23(3)^\circ$ ,  $V = 956(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$  (115 K),  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1,385 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 9,4 \text{ cm}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$  (Nr. 14 Int. Tab.), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 1643 Reflexe im Bereich  $2 < 2\theta < 120^\circ$ , davon 1418 unabhängige mit  $I > O(I)$ , Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXS),  $N = 1412$ ,  $N_p = 110$ ,  $R = 0,076$ ;  $R_w = 0,074$ ,  $\omega = 4F^2/[\sigma^2(I) + (0,003 F^2)^2]$ . C-, N-, O-Lagen anisotrop verfeinert, Brücken-H durch Differenz-Fourier-Analyse gefunden und mit konstantem Temperaturfaktor isotrop verfeinert, Morpholin-H auf idealisierten berechneten Positionen. Empirische Absorptionskorrektur mit Programm DIFABS (Faktoren zwischen 0,81 und 1,15); Restelektronendichte  $< 0,35 \text{ e \AA}^{-3}$ . Es existiert ein kristallographisches Inversionszentrum in der Mitte des Benzolringes. Siehe auch [6c].
- [8] Eine Recherche in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre liefert für Struktureinheiten  $EH \cdots NC$  (E: Elemente der 5. bis 7. Hauptgruppe) insgesamt 956 und nach Abstandsbegrenzung  $d_{E \cdots N} < 300 \text{ pm}$  noch 72 Einträge. Angeführt seien in der Reihenfolge abnehmender Abstände  $E \cdots N$ : a)  $(HCN)_x$ , 318 pm (W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 330); b) Cyanacetamid 314 pm (P. C. Chieh, J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 184); c) 2-Amino-1,1,3-tricyanpropen 295 pm (B. Klewe, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 317); d) Bis-(ammonium)-Salze von Octacyanocyclobutan-Dianion sowie von 1,2,4-Tricyanocyclopentadienid jeweils 291 pm (B. Gerecht, T. Kampchen, K. Kohler, W. Massa, G. Offermann, R. E. Schmitz, G. Seitz, R. Sutrisno, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2714 sowie S. Buchholz, K. Harms, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 73); e) 2,5-Dicyanphenol-Hexahydrat 282 pm (E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 379); f) *p*-Cyanphenol 282 pm (T. Higashi, K. Osaki, *ibid.* **1977**, 33, 607); g) Cyanessigsäure 279 pm (J. A. Kanters, G. Roelofsen, L. H. Straver, *ibid.* **1978**, 34, 1393, 1396); h) Bis(diethylenetriamin)cobalt(III)hexacyanocobaltat(III)-Dihydrat 279 pm (M. Konno, F. Marumo, Y. Saito, *ibid.* **1973**, 29, 739); i) *N*-Methylen-*N,N'*-trimethyl-*p*-phenyldiamin)-7,7,8,8-tetracyanperfluorop-chinodimethan 271 pm (J. S. Miller, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 63).
- [9] Vgl. auch die zweifach  $H_2O$ -verbrückten  $Cl^-$ -Ionen in 8,9-Difluor-6-oxo-6*H*-benzo[*c*]quinolin-Zin-Hemihydrat-Hemihydrochlorid (E. F. Kleinmann, J. Bordner, B. J. Newhouse, K. MacFerrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4945).
- [10] Vgl. hierzu H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 550.
- [11] Die PM3-Rechnungen (J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209, 221) sind mit der SCAMP-Version 4.1 (T. Clark, Erlangen) auf einer Workstation IBM RISC 6000/300 (CPU-Einheit: 32 MB) durchgeführt worden. a) Optimierte Gasphasen-Struktur von Tetracyanhydrochinon:  $\Delta H_f = 380 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; ausgewählte Strukturparameter CC(Ring) 141 pm, CC 143 pm, CN 116 pm, CO 136 pm, CCO  $124^\circ$ , COH  $109^\circ$ , OH 95 pm. Dimer und Trimer ausgehend von Kristallstrukturdaten:  $\Delta H_f = 734$  bzw.  $1088 \text{ kJ mol}^{-1}$ . b) (Z)-2-Hydroxyethencarbonitril:  $\Delta H_f = 5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , C = C 135 pm, CC 142 pm, CN 116 pm, CO 135 pm, CCO  $127^\circ$ , COH  $110^\circ$ , OH 95 pm. Dimer  $C_2$ :  $\Delta H_f = -6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Dimer  $C_{2h}$ :  $\Delta H_f = -27 \text{ kJ mol}^{-1}$ , C = C 135 pm, CC 141 pm, CN 116 pm, CO 133 pm, CCO  $129^\circ$ , COH  $114^\circ$ , OH 97 pm, O  $\cdots$  N 275 pm, OHN  $166^\circ$ . c) (NC)HC = CHO  $\cdots$  HN $^+(CH_3)_2$ H:  $\Delta H_f = 59 \text{ kJ mol}^{-1}$ , C = C 138 pm, CC 140 pm, CN 117 pm, CO 127 pm, O  $\cdots$  N 270 pm, N $^+$ -H( $\cdots$  O) 107 pm, NH 100 pm, CCO  $126^\circ$ . Dimer  $C_{2h}$ :  $\Delta H_f = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , O  $\cdots$  N 275 pm; Dimer  $C_2$ :  $\Delta H_f = 81 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dimer mit unpolaren Brücken O-H  $\cdots$  N nach Geometrieoptimierung:  $\Delta H_f = 27 \text{ kJ mol}^{-1}$ , O  $\cdots$  N = 271 und 278 pm.
- [12] H. Bock, W. Seitz, J. W. Bats, unveröffentlichte Ergebnisse. Vgl. auch M. C. Etter, S. M. Reutzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2586, zit. Lit.

## „Supersilyl“-Verbindungen $(R_3Si)_3SiSi(SiR_3)_3$ und $(R_3Si)_3SiC_6H_4Si(SiR_3)_3$ : Strukturen und Eigenschaften \*\*

Von Hans Bock\*, Jochen Meuret und Klaus Ruppert

Gewidmet Professor Richard Müller

Tris(trimethylsilyl)silyl- („Supersilyl“-) und Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppen sollten nach raumfüllenden Strukturmodellen in den Verbindungen **1** und **3** deren zentrale Molekülgerüste vollständig oder weitgehend durch eine „CH<sub>3</sub>-Haut“ abschirmen. Zugleich lassen Untereinheiten SiSi<sub>3</sub> mit lokaler dreizähliger Achse wegen der niedrigen effektiven Kernladungen ihrer vier Si-Zentren besondere Substituenteneffekte erwarten.



Supersilyl-Verbindungen haben seit ihren ersten Synthesen<sup>[1a, b]</sup> zahlreiche bemerkenswerte Befunde geliefert: So ist Tris(trimethylsilyl)acylsilan  $(R_3Si)_3SiC(=O)R'$  photochemisch zu  $(R_3Si)_2Si=CR'OSiR_3$ , dem ersten durch Alkyl-Umhüllung kinetisch stabilisierten Silaethen<sup>[1c]</sup> umgelagert worden, und es ließen sich ein thermisch beständiges Imino-

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. J. Meuret, Dr. K. Ruppert  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Strukturen ladungsgestörter oder räumlich überfüllter Moleküle, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 21. Mitteilung: H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6907.