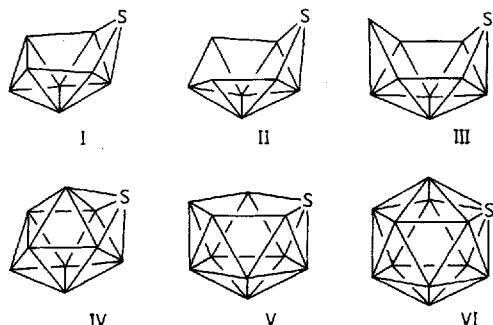


**Chemie makropolyedrischer Borcluster:  
Isolierung und Charakterisierung des ersten  
makropolyedrischen Thiaborans, des Anions  
[9,9'-S<sub>2</sub>B<sub>17</sub>H<sub>18</sub>]<sup>-</sup> vom arachno-Typ\*\***

Tomáš Jelínek, John D. Kennedy\*, Bohumil Štíbr  
und Mark Thornton-Pett

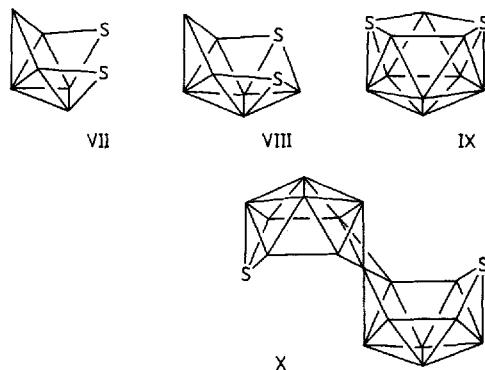
Die strukturelle Vielseitigkeit der polyedrischen Bor-Wasserstoff-Verbindungen sollte sich prinzipiell auch mit jeder anderen Kombination von Hauptgruppenelementen mit gleicher Zahl von Valenzelektronen realisieren lassen. Die Chemie der Heteroborane ist, sieht man von den Carbaboranen einmal ab<sup>[1]</sup>, jedoch auf überraschend wenige Beispiele beschränkt. Neben den Carbaboranen sind Thiaborane die am besten untersuchte und vielfältigste Klasse polyedrischer Hauptgruppen-Heteroborane. Trotzdem sind bislang nur sieben grundlegende Monothiaboran-Baueinheiten bekannt (Clustergeometrien I–IV, Schema 1)<sup>[2–19]</sup>.



Schema 1.

Dazu gehören neben den neuneckigen *nido*-<sup>[2]</sup> und *arachno*-{SB<sub>8</sub>}-Systeme<sup>[3–6]</sup> (Clustergeometrie I bzw. II), {SB<sub>9</sub>}-Bau steine vom *creso*-Typ<sup>[3, 7–11]</sup> (IV), und vom *nido*-<sup>[14, 11–14]</sup> und *arachno*-Typ<sup>[3, 7–11]</sup> mit zehn Ecken und der angrenzenden Geometrie III auch die elfeckigen *nido*-{SB<sub>10</sub>}-<sup>[3, 12, 18]</sup> (V) und das ikosaedrische *creso*-{SB<sub>11</sub>}-System<sup>[3, 10, 12, 19]</sup> (VI). Im Gegensatz zu den umfassend untersuchten Dicarbaboranen<sup>[1]</sup> sind lediglich drei Dithiaboran-Baueinheiten bekannt<sup>[20–22]</sup> (Clustergeometrien VII–IX, Schema 2). Diese umfassen das achteckige *hypho*-{S<sub>2</sub>B<sub>6</sub>}-System (VII)<sup>[20]</sup>, die neuneckige *arachno*-{S<sub>2</sub>B<sub>7</sub>}-Einheit (VIII)<sup>[20, 21]</sup> und das elfeckige *nido*-{S<sub>2</sub>B<sub>9</sub>}-System (IX)<sup>[22]</sup>.

Anhaltendes Interesse besteht an großen makromolekularen Verbänden, die auf der Aggregation von Heteroboran-Clustern mit zwölf oder weniger Ecken beruhen<sup>[23]</sup>. Die individuellen Cluster der bekannten Verbindungen sind hierbei jedoch in der Regel entweder über eine einzelne Zwei-Elektronen-Zwei-Zen-



Schema 2.

tren- $\sigma$ -Bindung oder über ein einzelnes Atom, im Normalfall ein Metallatom, verknüpft. Ein alternativer Zugang zu großen Borclustern wäre die Verknüpfung großer, benachbarter Heteroboran-Einheiten über gemeinsame kleinere Polyeder statt über einzelne Atome. Die systematische Erschließung neuer Bindungsarten zwischen Clustern kann sicherlich zur Entwicklung der neuen Verbindungsklasse der „makropolyedrischen“ Heteroborane beitragen.

Wir konnten das präzedenzlose makropolyedrische Dithiaboran-Anion [S<sub>2</sub>B<sub>17</sub>H<sub>18</sub>]<sup>-</sup> (19 Ecken, Clusterverknüpfung wie in Struktur X, Schema 2) isolieren und seine Struktur bestimmen. Es ist das erste charakterisierte makropolyedrische Heteroboran und zudem das erste Beispiel eines aus zwei *arachno*-Subclustern zusammengesetzten Bormakropolyeders. In bekannten makropolyedrischen Strukturen sind *nido*- und *creso*-Cluster miteinander verknüpft.

Das Anion [S<sub>2</sub>B<sub>17</sub>H<sub>18</sub>]<sup>-</sup> wurde als [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Salz in 48 % Ausbeute bei der Reaktion von elementarem Schwefel mit *anti*-[B<sub>18</sub>H<sub>20</sub>]<sup>2-</sup> (aus *anti*-B<sub>18</sub>H<sub>20</sub> und NaH in situ gebildet)<sup>[24, 25]</sup> in THF und nachfolgender chromatographischer Trennung erhalten. Es wurde röntgenstrukturanalytisch (Abb. 1) und

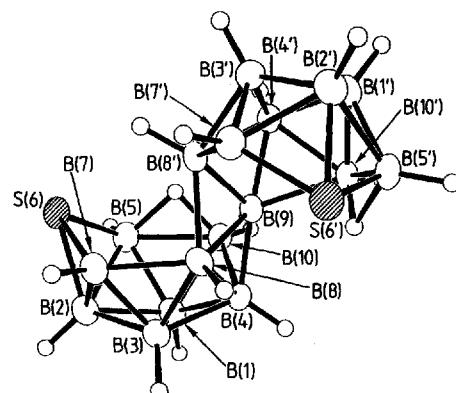


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Anions [S<sub>2</sub>B<sub>17</sub>H<sub>18</sub>]<sup>-</sup> in [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[S<sub>2</sub>B<sub>17</sub>H<sub>18</sub>]<sup>-</sup> im Kristall. Im Festkörper hat das Anion die in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesene Struktur mit zweizähliger Drehachse nur näherungsweise. Ausgewählte interatomare Abstände: B(5)-S(6) 1.905(3), B(7)-S(6) 1.886(3), B(5')-S(6') 1.901(3), B(7')-S(6') 1.878(2), B(7)-B(8) 1.896(4), B(8)-B(9) 1.788(3), B(5)-B(10) 1.858(3), B(9)-B(10) 1.873(3), B(7)-B(8') 1.904(3), B(5)-B(10) 1.858(3), B(9)-B(10) 1.873(3) Å. Die Diederwinkel B(9)B(4)B(2)S(6)/B(9)B(4')B(2)'S(6)' und B(5)B(7)B(10)/B(5)'B(7)'B(8)'B(10)' betragen 112.1(1) und 16.92(1)°; der Abstand zwischen den Clustern beträgt (B(8)-B(8')) 1.874(3) Å.

NMR-spektroskopisch (Abb. 2) identifiziert und charakterisiert. Als weiteres Produkt wurde das bereits bekannte Anion *nido*-[7-SB<sub>10</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup> NMR-spektroskopisch nachgewiesen (45%)<sup>[3, 12, 18]</sup>. Die Bildung des Anions [S<sub>2</sub>B<sub>17</sub>H<sub>18</sub>]<sup>-</sup> aus dem

[\*] Dr. J. D. Kennedy, Dr. M. Thornton-Pett  
School of Chemistry of the University of Leeds  
GB-Leeds LS2 9JT (Großbritannien)  
Telefax: Int. +532/336-565

Dr. T. Jelínek, Dr. B. Štíbr  
Institut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der  
Tschechischen Republik

[\*\*] Beitrag Nr. 44 aus der Řež-Leeds Anglo-Czech Polyhedral Collaboration (ACPC). Wir danken der Royal Society (London), der Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik (Stipendium Nr. 43204) und der Borax Research Ltd. für ihre Unterstützung sowie Dr. R. A. Walker und Dr. D. M. Wagnerová für fruchtbare Zusammenarbeit. Die Arbeiten wurden von T. Jelínek als Stipendiat der Royal Society in Leeds durchgeführt.

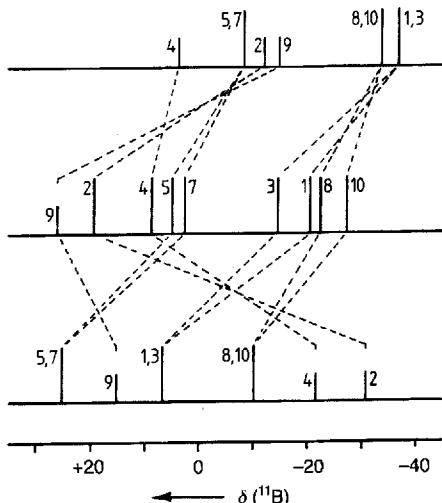
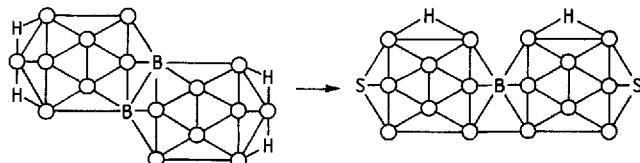


Abb. 2. Strichdiagramme der chemischen Verschiebungen und der relativen Intensitäten der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale vom Anion  $\text{arachno-}[6\text{-SB}_9\text{H}_{12}]^-$  [14] (oben), vom Anion  $[\text{S}_2\text{B}_{17}\text{H}_{18}]^-$  (Mitte) und von  $nido\text{-}[6\text{-SB}_9\text{H}_{11}]^-$  [14] (unten). Gestrichelte Linien verbinden äquivalente Clusterpositionen der drei Verbindungen. Mit B(9) ist die gemeinsame Ecke bezeichnet; B(2) bildet den Gegenpol zu B(9). Das charakteristische Muster der chemischen Verschiebungen von zehneckigen arachno-Clustern [26, 27] wird in  $[\text{S}_2\text{B}_{17}\text{H}_{18}]^-$  beibehalten, obwohl die Abschirmung der Boratome im Cluster verglichen mit dem des Monoanions  $[\text{SB}_9\text{H}_{12}]^-$  generell abnimmt. Die typische arachno  $\rightarrow$  nido-Inversion des Abschirmungsmusters [14, 26, 27], speziell die Verschiebung der Lagen von  $\delta(^{11}\text{B}(2))$  und  $\delta(^{11}\text{B}(4))$  von tiefem zu sehr hohem Feld, ist gut erkennbar (Vergleich mit nido- $\text{SB}_9\text{H}_{11}$ ).

*anti*-{ $\text{B}_{18}$ }-Gerüst ist mit einer signifikanten Strukturänderung verbunden: Das Einfügen der beiden Schwefelatome ist von der Abspaltung eines Borzentrums sowie einer bemerkenswerten Schwächung der Verbindung zwischen den Clustern begleitet. Ausgehend von den zwei gemeinsamen Boratomen in  $[\text{B}_{18}\text{H}_{20}]^{2-}$  bildet sich eine etwas offenere Struktur aus, die neben einem gemeinsamen Boratom eine Bindung zwischen B(8) und B(8') aufweist (Schema 3, offene Kreise entsprechen BH-Gruppen).



Schema 3.

Die Struktur des Anions  $[\text{S}_2\text{B}_{17}\text{H}_{18}]^-$  (Abb. 1) läßt sich formal durch die Verknüpfung eines zehneckigen arachno-{ $\text{SB}_9$ }-Clusters mit einer elfeckigen arachno-{ $\text{SB}_{10}$ }-Baueinheit über zwei gemeinsame Ecken herleiten. Ein nützliches alternatives Modell, das in Einklang mit der zweizähligen Molekülsymmetrie steht, geht von zwei zehneckigen arachno-{ $\text{SB}_9$ }-Clustern aus, die über ein gemeinsames Boratom (B(9)) und eine Bor-Bor-Bindung (B(8)-B(8')) verknüpft sind. Die arachno-Struktur der beiden { $\text{SB}_9$ }-Subcluster ergibt sich zwangsläufig a) durch die Ähnlichkeit des NMR-Spektrums mit dem des arachno-{ $\text{SB}_9$ }-Clustermodells von  $\text{arachno-}[6\text{-SB}_9\text{H}_{12}]^-$  (Abb. 2); der arachno-Typ ergibt sich eindeutig aus dem Vergleich der generellen NMR-Abschirmungscharakteristiken der zehneckigen arachno- mit denen der entsprechenden nido-Einheit [26, 27] unter Berücksichtigung des speziellen Abschirmungsmusters des { $\text{SB}_9$ }-Systems [14]; b) das verbrückende H-Atom an der (5,10)-Position

ist ebenfalls charakteristisch für einen zehneckigen Cluster des arachno-Typs. Diese Position wird der für nido-Cluster spezifischen Position (9,10) sowohl in den Einzelclustern [27] als auch in zusammengesetzten, makropolyedrischen Verbindungen [25] vorgezogen. Aus der Ähnlichkeit der NMR-Spektren läßt sich vermuten, daß das an der Bindung zu dem in 7,8-Stellung verbrückenden Wasserstoffatom beteiligte Clusterorbital in  $\text{arachno-}[6\text{-SB}_9\text{H}_{12}]^-$  eng verwandt mit dem an der (8,8')-Bindung im  $[\text{S}_2\text{B}_{17}]$ -Cluster beteiligten Clusterorbital ist und daß die gesamte elektronische Struktur des zehneckigen arachno-{ $\text{SB}_9$ }-Clusters durch die Verknüpfung der beiden Subcluster nicht drastisch beeinflußt wird. Damit wurde erstmals die Verknüpfungsart zwischen zwei zehneckigen arachno-Clustern bestimmt; bisher war ungeklärt, ob und falls ja wie solche Strukturen überhaupt zusammenlagern können.

Die einfache, in befriedigender Ausbeute verlaufende Synthese des Anions  $[\text{S}_2\text{B}_{17}\text{H}_{18}]^-$  eröffnet den Zugang zur Chemie makropolyedrischen Thiaborane. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet gelten diesen und verwandten Systemen ebenso wie der Frage, ob auch makropolyedrische Borane mit anderen Heteroatome als Schwefel aufgebaut werden können [28].

### Experimentelles

Synthese von  $[\text{PPh}_4][\text{S}_2\text{B}_{17}\text{H}_{18}]$ : *anti*- $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$  (300 mg; 1.36 mmol) und  $\text{NaH}$  (120 mg; 5.0 mmol) wurden 2 h in THF (30 mL) gerührt, filtriert und elementarer Schwefel (500 mg; 15.6 mmol) dem Filtrat zugesetzt. Die Mischung wurde bei ca.  $20^\circ\text{C}$  4 h gerührt, dann unter Rückfluß erhitzt (8 h), abgekühlt und filtriert. Das gelbe Filtrat wurde zur Trockene eingedampft und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /wässriger  $\text{HCl}$  (1:3) extrahiert. Die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Schicht wurde abgetrennt und eingedampft, der gelbe, viskose Rückstand in wässriger  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung (95proz. Lösung; 30 mL) aufgenommen. Nach Filtrieren der Lösung wurde eine wässrige Lösung von  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  (1 M; 10 mL) zugegeben, der entstehende Niederschlag abfiltriert, mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Niederschlag wurde chromatographisch (Silica-Gel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_{14}$  (3:1)) in zwei Hauptfraktionen aufgetrennt. Aus der ersten Fraktion ( $R_f$  (anal.) 0.35 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) konnten aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan gelbe Kristalle erhalten und als  $[\text{PPh}_4]^+[\text{S}_2\text{B}_{17}\text{H}_{18}]^-$  (400 mg; 0.66 mmol; 48%) identifiziert werden. Die zweite Fraktion ( $R_f$  (anal.) 0.23 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) konnte NMR-spektroskopisch als  $[\text{PPh}_4]^+nido\text{-}[7\text{-SB}_{10}\text{H}_{11}]^-$  (300 mg; 0.61 mmol; 45%) identifiziert werden [25]. Kristallstrukturanalysen:  $[\text{PPh}_4][\text{S}_2\text{B}_{17}\text{H}_{18}]$ ,  $M = 605.4$ , triklin,  $\alpha = 11.042(2)$ ,  $b = 11.242(2)$ ,  $c = 14.425(4)$  Å,  $\beta = 67.102(12)$ ,  $\gamma = 86.137(12)$ ,  $\gamma = 81.521(12)^\circ$ ,  $V = 1631.4(5)$  Å $^3$ , Raumgruppe  $\overline{\text{P}1}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.232 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.231 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 628$ . 8402 Reflexe (5744 unabhängig) wurden auf einem Stoe-STADI4-Diffraktometer ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ) im  $\omega$ - $\theta$ -Scan und On-line Profil-Fitting gemessen. Lösung der Struktur mit Direkten Methoden [SHELXS-86]. Verfeinerung von  $F^2$  unter Berücksichtigung aller 5744 unabhängigen Reflexe [SHELXL-93] mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome. Boran-H-Atome wurden frei vereinfacht, Phenyl-H-Atome mit Geometriebeschränkungen.  $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)/\Sigma F_o^2]^{1/2} = 0.1161$ ,  $R_1 = \Sigma \|F_o\| - |F_c|/\Sigma F_o = 0.0404$  [5141  $F$ -Werte mit  $F_o^2 > 2.0\sigma(F_o^2)$ ], GOF = 1.047 mit 477 Parametern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

NMR-Spektren:  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $[\text{PPh}_4][\text{S}_2\text{B}_{17}\text{H}_{18}]$  ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 294–303; Zahlwerte geordnet nach  $\delta(^{11}\text{B})$ /ungefähre Kopplungskonstante  $J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$  [Hz] in eckigen Klammern/ $\delta(^1\text{H})$ ): BH(1) – 20.5 [145] + 1.83, BH(2) + 19.3 [157] + 4.34, BH(3) – 14.7 [170] + 1.86, BH(4) + 8.6 [145] + 3.56, BH(5) + 4.9 [154] (Kopplung zu  $\mu$ -H nicht aufgelöst,  $<\text{ca. } 10 \text{ Hz}$ ) + 3.20, BH(7) + 2.6 [145] + 2.84, BH(8) – 22.4 [137] – 0.52, B(9) + 26.2, BH(10) – 27.2 [147/44] + 1.34; Zuordnung mit  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$ -COSY und  $^1\text{H}$ - $^{11}\text{B}$ -NMR-Experimenten. Es besteht eine geringfügige Unsicherheit bezüglich der 2,3- und der 7-Positionen wegen schwacher Kreuzpeaks im COSY-Experiment:  $\delta(\mu\text{-H})(5,10) = 0.64$ ;  $\delta(^1\text{H})[\text{PPh}_4]^+$  zwischen + 7.4 und + 8.2 (400 MHz).  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $[\text{PPh}_4]^+[\text{S}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ , gemessen und aufgetragen wie zuvor: BH(1) – 36.3 [143] + 1.02, BH(2,3) – 17.9 [ $J$  verdeckt] + 1.60, BH(4,6) – 5.8 [148] + 2.18, BH(5) – 17.1 [ $J$  verdeckt] + 1.38, BH(8,11) – 11.9 [140] + 1.76, BH(9,10) – 17.3 [ $J$  verdeckt] + 1.28;  $\delta(\mu\text{-H})(9,10) = 3.95$ ;  $\delta(^1\text{H})[\text{PPh}_4]^+$  zwischen + 7.4 und + 8.2 (400 MHz).

Eingegangen am 11. Dezember 1993 [Z 6556]

[1] Siehe beispielsweise B. Štibr, *Chem. Rev.* 1992, 92, 225–250, zit. Lit.; A. K. Saxena, N. S. Hosmane, *ibid.* 1993, 93, 1081–1124, zit. Lit.

[2] J. Holub, J. D. Kennedy, B. Štibr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1994, 59, 367–373.

- [3] W. R. Pretzer, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1441–1447.  
[4] K. Baše, S. Heřmánek, V. Gregor, *Chem. Ind. (London)* **1979**, 743–744.  
[5] K. Baše, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. H. Jones, J. D. Kennedy, B. Štibr, M. G. H. Wallbridge, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2089–2090.  
[6] J. Holub, J. D. Kennedy, B. Štibr, M. Thornton-Pett, T. Jelinek, *Inorg. Chem.* **1994**, im Druck.  
[7] W. R. Pretzer, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 931–932.  
[8] W. L. Smith, B. J. Meneghelli, N. McClure, R. W. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 624–626.  
[9] W. L. Smith, B. J. Meneghelli, D. A. Thompson, P. Klymko, N. McClure, M. Bower, R. W. Rudolph, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3008–3012.  
[10] S. Heřmánek, D. Hnyk, Z. Havlas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1859–1861.  
[11] R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 226–231.  
[12] W. R. Hertler, F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1696–1706.  
[13] B. J. Meneghelli, M. Bower, N. Canter, R. W. Rudolph, *Organometallics* **1983**, *2*, 569–570.  
[14] M. Bown, X. L. R. Fontaine, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1467–1473.  
[15] A. R. Siedle, G. M. Bodner, A. R. Garber, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1756–1760.  
[16] L. J. Guggenberger, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 271–280.  
[17] K. Nestor, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2657–2667.  
[18] D. A. Thompson, W. R. Pretzer, R. W. Rudolph, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2948–2950.  
[19] J. Plešek, S. Heřmánek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 127–128.  
[20] S. O. Kang, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3281–3289.  
[21] J. Plešek, S. Heřmánek, Z. Janoušek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1977**, *42*, 785–792.  
[22] G. D. Friesen, A. Barriola, P. Daluga, P. Ragatz, J. C. Huffman, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 458–462.  
[23] R. N. Grimes, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1350–1352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1289–1290; I. T. Chizhevsky, S. E. Johnson, C. B. Knobler, F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6981–6982; W. Clegg, W. R. Gill, J. A. H. MacBrade, K. Wade, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1402–1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1328–1329; W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 947–954; R. N. Grimes, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 251–268; X. Meng, M. Sabat, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6143–6151.  
[24] anti-B<sub>18</sub>H<sub>22</sub> ist unter der Bezeichnung n-B<sub>18</sub>H<sub>22</sub> bekannt, der korrekte Name lautet nido-Decaborano-(6',7':5,6)-nido-decaboran [25]. Das syn-Isomer, nido-Decaborano-(5',6':5,6)-nido-decaboran, ist unter der Bezeichnung iso-B<sub>18</sub>H<sub>22</sub> bekannt; die zuletzt genannte Verbindung ist ein Enantiomer; das andere Enantiomer ist nido-Decaborano-(6',7':6,7)-nido-decaboran.  
[25] X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, P. MacKinnon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1785–1793.  
[26] Siehe beispielsweise J. D. Kennedy in *M multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), Plenum, London und New York, **1987**, S. 221–258, zit. Lit.  
[27] Siehe beispielsweise M. A. Beckett, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 575–576.  
[28] Anmerkung bei der Korrektur (8. Juli 1994): Siehe T. Jelinek, J. D. Kennedy, B. Štibr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 677–678 (NB<sub>17</sub>H<sub>20</sub>) und 1415–1416 (S<sub>2</sub>B<sub>14</sub>H<sub>18</sub>).

## Templateffekte bei neuartigen selbstreplizierenden Molekülen \*\*

M. Morgan Conn, Edward A. Wintner und Julius Rebek, Jr.\*

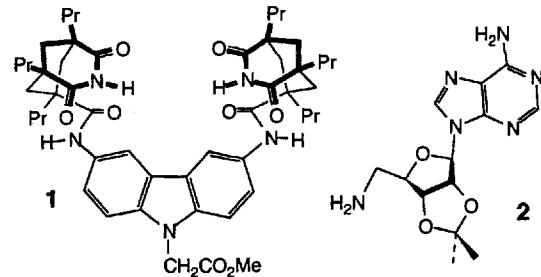
Templateffekte – die Beschleunigung von Reaktionen durch komplementäre Oberflächen – spielen in vielen chemischen und biologischen Prozessen eine wichtige Rolle<sup>[1]</sup>. Eine spezielle Form der Templatbildung tritt dann auf, wenn zwei komple-

[\*] Prof. Dr. J. Rebek, Jr., M. M. Conn, E. A. Wintner  
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)  
Telefax: Int. + 617/253-7929

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF) (Grant No. 9119995-CHE) gefördert. M. M. C. dankt dem NSERC (National Science and Engineering Research Council) und E. A. W. der NSF für Doktorandenstipendien.

mentäre Moleküle kovalent verknüpft sind<sup>[2]</sup>. Wenn das Produkt seine eigene Bildung beschleunigt, ist, wie im Falle kurzkettiger Nucleinsäuren<sup>[3]</sup> und anderer selbstkomplementärer Strukturen<sup>[4, 5]</sup>, Replikation möglich. Wir beschreiben hier ein neues replizierendes System, das durch seine Geometrie den Einfluß von unvermeidlichen Hintergrundreaktionen, die mit einem solchen System gekoppelt sind, minimiert. Wir zeigen, daß Templateffekte die beobachtete Autokatalyse bewirken, und schließen daraus, daß sie auch die Replikation fördern.

Das Carbazolderivat **1** ist ein nahezu ideales komplementäres System zur Purineinheit von Adeninderivaten<sup>[6, 7]</sup>: Die Imid-



funktionen können die Purineinheit durch simultane Watson-Crick- und Hoogsteen-Basenpaarung chelatisieren, und die Carbazoleinheit kann mit ihrer ausgedehnten Oberfläche mit der Purineinheit Stapelwechselwirkungen eingehen. Hieraus resultiert eine hohe Bindungsaffinität in CDCl<sub>3</sub> ( $K_a \approx 10^5$  M), MeOH ( $K_a = 130$ ) und sogar in H<sub>2</sub>O ( $K_a = 150$ )<sup>[8]</sup>. Die feste Bindung bewirkt auch die eindeutige Positionierung der zwei komplementären Komponenten<sup>[17]</sup>. Die hier beschriebenen Replikatoren nutzen diese Eigenschaften und enthalten einen Biphenylspacer zwischen dem Carbazolstickstoffatom und einem elektrophilen Teil (**7**). Die komplementäre Struktur für das Replikationsexperiment ist 5'-Amino-5'-desoxy-2',3'-O-isopropylidenadenosin **2**.

Abbildung 1 zeigt die Anordnung, wie sie anhand der Ergebnisse von Modelling-Studien für einen bimolekularen Komplex

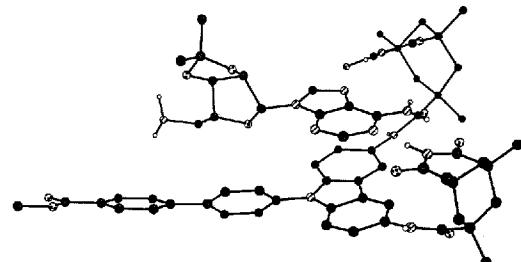


Abb. 1. Durch Molecular Modelling [9] vorhergesagte Struktur eines Komplexes aus **2** und **6**.

zwischen **2** und dem Biphenylcarbazol als Methylester **6** vorausgesagt wird<sup>[9]</sup>. Die Amino- und die Esterfunktion sind deutlich voneinander getrennt; ihr Abstand beträgt mindestens 5.8 Å. Dieser Abstand ist erzwungen; die Diimid-gebundene Adeninseinheit hat innerhalb des Komplexes nur begrenzte Bewegungsfreiheit. Da sich die beiden reaktiven Zentren innerhalb des Komplexes nicht annähern können, müssen sich kovalente Bindungen zwischen Amin und Ester intermolekular bilden.

Das Biphenylcarbazolderivat **6** wurde wie folgt synthetisiert: Ullmann-Kupplung<sup>[10]</sup> von 4-Methyloxycarbonyl-4'-iodbiphe-