

genutzt werden konnten.^[10] Die beschriebene Methode sollte also die Anwendbarkeit des In-vitro-Selektionsverfahrens erheblich vergrößern. Dies ist ein Ziel, an dessen Erreichung wir arbeiten.

Experimentelles

31 mg der DNA-Bibliothek [4] wurden am 5'-Ende mit [γ -³²P]ATP markiert, gel-chromatographisch gereinigt und anschließend in 300 mL „Faltungspuffer“ (300 mM KCl, 5 mM MgCl₂, 20 mM Tris, pH 7.5) suspendiert. Nach Denaturierung bei 75 °C wurde die ³²P-markierte DNA auf Raumtemperatur gekühlt und auf eine Agaroseacetat-Vorsäule (300 μ L) aufgetragen, die unmittelbar auf einer 2.5-mm-ATP-Agarosesäule (800 μ L, Sigma) angebracht war. Die Vorsäule wurde mit 600 μ L Puffer gewaschen, und die eluierte DNA verblieb zum Äquilibrieren 10 min auf der ATP-Agarosesäule. Die Vorsäule wurde ebenso wie alle anderen Säulen nach einmaligem Gebrauch verworfen. Nach dem Äquilibrieren wurde die ATP-Agarosesäule mit 4 mL Faltungspuffer gewaschen, um nicht oder nur schwach gebundene Oligonucleotide zu entfernen. Die gebundene DNA wurde mit 3 mL ATP-Elutionspuffer (5 mM ATP in Faltungspuffer) eluiert und in 500 μ L-Fractionen aufgefangen. Um einen weiteren Selektionszyklus durchzuführen, mußte das ATP entfernt werden. Dazu wurden die eluierten Fractionen sofort in Microcon-3-Mikrozentrifugengefäßen gesammelt (Ausschlußgrenze 3000 D, Amicon). Durch diese Membranfiltration wurde etwa 98 % des gesamten ATP entfernt. Die filtrierten Fractionen wurden vereinigt und mit Faltungspuffer auf 10 mL aufgefüllt. Die so erreichte Konzentration von 30 μ M kontaminierendes ATP in der DNA-Probe lag damit um einen Faktor 80 niedriger als die Konzentration von 2.5 mM auf der ATP-Agarosesäule. Jeder Selektionszyklus begann mit einem neuen Satz gekoppelter Affinitäts-säulen, d. h. einer Vorsäule über einer Ligandensäule. Das ganze Screeningverfahren auf ATP-Aptamere ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die PCR für seltene DNA wurde wie folgt durchgeführt: Am Ende des letzten Zyklus wurde die DNA von der ATP-Agarosesäule mit 3 mL 10 mM ATP in 20 mM Tris, pH 7.5, eluiert. Diese letzte Fraction wurde zweimal mit Ethanol gefällt und mit den PCR-Reagentien (50 mM KCl, 8 mM MgSO₄, 10 mM (NH₄)₂SO₄, 20 mM Tris, pH 8.8 bei 25 °C, 200 μ M dNTPs, 0.1 % Triton X-100, 20 Einheiten Deep-Vent-DNA-(Exo-) Polymerase, 0.5 mM 5'-Primer, 0.5 mM 3'-Primer) versetzt. Die Temperaturcyklen (94 °C für 45 s; 42 °C für 90 s; 60 °C für 45 s; 45 Cycles) wurden in einem UV-bestrahlten Mikrozentrifugenröhrchen durchgeführt. Als positive Kontrolle wurde eine verdünnte Lösung mit ca. 20 000 Molekülen eines 52mers, als negative Kontrolle eine Lösung ohne DNA durch die Amplifikation mitgeführt. Die Gelelektrophorese nach der Amplifikation zeigte in allen Spuren mit Ausnahme der Negativkontrolle DNA.

Eingegangen am 27. Februar 1997 [Z 10170]

Stichworte: Aptamere · In-vitro-Selektion · Kombinatorische Chemie · Nucleotide · Polymerase-Kettenreaktion

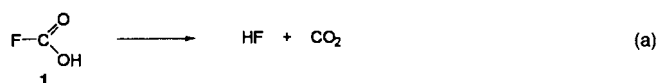
- [1] L. C. Bock, L. C. Griffin, J. A. Latham, E. H. Vermaas, J. J. Toole, *Nature* **1992**, 355, 564–566; J. R. Lorsch, J. W. Szostak, *Biochemistry* **1994**, 33, 973–982; D. Smith, G. P. Kirschenheuter, J. Charlton, D. M. Guidot, J. E. Repine, *Chem. Biol.* **1995**, 2, 741–750; D. Jellinek, L. S. Green, C. Bell, N. Janjic, *Biochemistry* **1994**, 33, 10450–10456; C. Tuerk, S. MacDougall, L. Gold, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, 89, 6988–6992; C. Tuerk, S. MacDougall-Waugh, *Gene* **1993**, 137, 33–39; D. P. Bartel, M. L. Zapp, M. R. Green, J. Szostak, *Cell* **1991**, 67, 529; C. T. Lauhon, J. W. Szostak, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1246–1257; P. Burgstaller, M. Famulok, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1163–1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1084–1087; M. Famulok, J. W. Szostak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3990–3991; M. Famulok, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1698–1706; J. G. Connell, M. Illangsekare, M. Yarus, *Biochemistry* **1993**, 32, 5497; M. Sassanfar, J. W. Szostak, *Nature* **1993**, 364, 550–553; a) M. G. Wallis, U. von Ahsen, R. Schroeder, M. Famulok, *Chem. Biol.* **1995**, 2, 543–552; b) R. D. Jenison, S. C. Gill, A. Pardi, B. Polisky, *Science* **1994**, 263, 1425–1429; J. F. Milligan, M. D. Matteucci, J. C. Martin, *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 1923–1937; J. D. Ecker, S. T. Crooke, *Biotechnology* **1995**, 13, 351–360.
- [2] Ausnahmen sind unter anderem 2'-Amino- und 2'-Fluor-Substitution am Zucker (H. Aurup, D. M. Williams, F. Eckstein, *Biochemistry* **1992**, 31, 9636–9641) und eine 5'-Pyrimidinsubstitution mit einem 1-Pentynylrest (J. A. Latham, R. Johnson, J. J. Toole, *Nucleic Acids Res.* **1994**, 22, 2817–2822).
- [3] D. E. Huizenga, J. W. Szostak, *Biochemistry* **1995**, 34, 656–665.
- [4] Die HPLC-gereinigten Oligonucleotide wurden von Operon gekauft. Die Anfangssequenz war 5'-GAATTCAGATCTCT-(18N)-GATATCAG-GATCCCA-3'. Die beiden Primer waren 5'-GAATTCAGATCTCT-3' und 5'-TGGGATCCTGATATC-3'. Diese Sequenzen enthielten Schnittstellen für die Restriktionsenzyme *EcoRI* und *BamHI*.
- [5] D. M. Coen in *Current Protocols in Molecular Biology*; (Hrsg.: F. M. Ausubel, R. Brent, R. E. Kingston, D. D. Moore, J. G. Seidman, J. A. Smith und K. Struhl), Current Protocols, New York, **1994**; Kapitel 15.4.

- [6] J. P. Katz, E. T. Bodin, D. M. Coen, *J. Virol.* **1990**, 64, 1690–1694.
- [7] S. A. Kauffman, *The Origins of Order: Self Organization and Selection in Evolution*, Oxford University Press, New York, **1993**, Kap. 3.
- [8] D. H. Freeman, *Anal. Chem.* **1972**, 44, 117–120; B. M. Dunn, I. M. Chaiken, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1974**, 71, 2382.
- [9] J. P. Hummel, W. J. Dreyer, *Biochim. Biophys. Acta* **1962**, 63, 530.
- [10] Eine weitere Methode zum Einsatz modifizierter Nucleotide in der 5'-Region eines Primers wurde kürzlich beschrieben: J. Burmeister, G. von Kiedrowski, A. D. Ellington, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1379–1381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1321–1324.

Synthese, NMR-Spektroskopie und eine ab-initio/IGLO/GIAO-MP2-Studie der protonierten Fluorameisensäure und des Fluorcarbonyl-Kations**

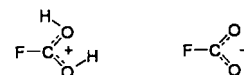
George A. Olah,* Arwed Burrichter, Thomas Mathew, Yashwant D. Vankar, Golam Rasul und G. K. Surya Prakash*

Fluorameisensäure, ein Monofluorderivat der Kohlensäure, wurde als Intermediat bei der Oxidation von Fluorkohlenwasserstoffen^[1] und der Ozonolyse von Fluoralkenen postuliert.^[2] Wegen ihrer potentiellen Rolle beim Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre findet die Fluorameisensäure beträchtliches Interesse.^[3,4] Kürzlich wurde sie in der Gasphase durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NMRs) beobachtet.^[5] Alle Versuche, Fluorameisensäure in Lösung zu synthetisieren, sind bis jetzt gescheitert. Im „Cotton/Wilkinson“ steht, daß Fluorameisensäure aufgrund ihrer autokatalytischen Zersetzung in HF und CO₂ [Gl. (a)] in kondensierter Phase nicht existieren kann.



Die Struktur und der Zerfall der Fluorameisensäure wurden in einer Reihe von theoretischen Arbeiten untersucht.^[2,7–10] Während danach die neutrale Fluorameisensäure 1 instabil sein soll, sollen die entsprechende Säure und Base, die protonierte Fluorameisensäure [FC(OH)₂]⁺ bzw. das Fluorformiat [FCO₂][–], aufgrund von Resonanzstabilisierung eine beträchtlich höhere Stabilität aufweisen.

Seppelt et al.^[11] haben vor kurzem stabile Salze des Fluorformiat [FCO₂][–] durch Reaktion von CO₂ mit trockenen quartären Ammoniumfluoriden wie Me₄NF synthetisiert. Das Fluorformiat ist unter wasserfreien Bedingungen in aprotischen Lösungsmitteln, z. B. trockenem Acetonitril, bemerkenswert stabil und wurde durch ¹³C- und ¹⁹F-NMR- sowie IR-Spektroskopie charakterisiert.

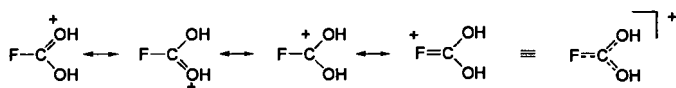


[*] Prof. Dr. G. A. Olah, Prof. Dr. G. K. S. Prakash, A. Burrichter, Dr. T. Mathew, Prof. Dr. G. Rasul
Loker Hydrocarbon Research Institute and Department of Chemistry
University of Southern California
University Park, Los Angeles, CA 90089-1661 (USA)
Telefax: Int. +213/740-5087

Prof. Dr. Y. D. Vankar
Department of Chemistry, Indian Institute of Technology
Kanpur 208016 (Indien)

[**] Onium Ions, 49. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. A. B. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Stipendium. – 48. Mitteilung: G. K. S. Prakash, Q. Wang, G. Rasul, G. A. Olah, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

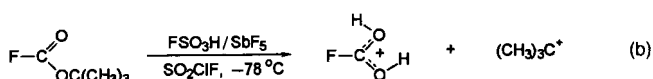
Eine ähnlich starke Resonanzstabilisierung wie beim Fluorformiat wird auch bei der protonierten Fluorameisensäure erwartet, wobei die Stabilisierung sowohl auf der Rückbindung (p-p-Wechselwirkung) der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs als auch der des Fluors beruht (Schema 1).



Schema 1.

Wiedmann und Wesdemiotis erhielten schon früher durch dissoziative Ionisierung von Ethylfluorformiat Hinweise auf die Existenz der protonierten Fluorameisensäure in der Gasphase.^[5] Wir berichten nun über Synthese und Charakterisierung der protonierten Fluorameisensäure $[\text{FC}(\text{OH})_2]^+$ in kondensierter Phase unter supersauren, ionenstabilisierenden Bedingungen, über die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen zu Struktur und Energie der Spezies sowie über Rechnungen zu ^{13}C - und ^{19}F -NMR-chemischen Verschiebungen (IGLO,^[12] und GIAO-MP2-Rechnungen^[13]) und den Vergleich mit experimentellen Daten.

Die protolytische Ionisierung von *tert*-Butylfluorformiat mit $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ (Molverhältnis 1:1, magische Säure) im fünf-fachen Überschuß in SO_2ClF als Lösungsmittel [Gl. (b)] bei



-78°C ergab eine tiefgelbe Lösung. Das 75 MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung bei -78°C (Abb. 1) zeigte deutlich die Bildung des *tert*-Butyl-Kations $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]^+$ ($\delta = 334.3$ (C^+ , s), 41.4 (CH_3 , q)) sowie zwei gut aufgelöste Dubletts bei $\delta = 157.8$ (d, $J_{\text{C,F}} = 321.0$ Hz) und $\delta = 117.5$ (d, $J_{\text{C,F}} = 322.4$ Hz). Wir ordnen die Resonanz bei $\delta = 157.8$ der protonierten Fluorameisensäure $[\text{FC}(\text{OH})_2]^+$ zu; das C-Atom ist um $\Delta\delta = 14.6$ gegenüber dem in *tert*-Butylfluorformiat [$\delta = 143.2$ (d, $J_{\text{C,F}} = 285$ Hz)]

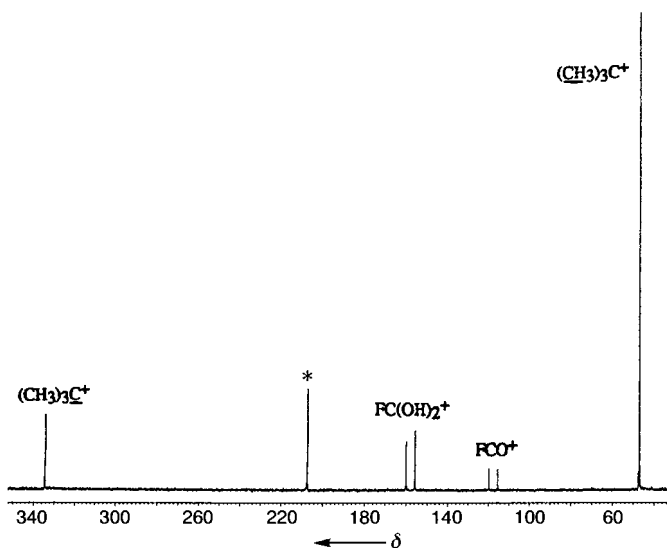
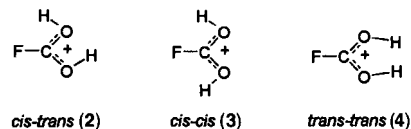


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) der Ionisierung von *tert*-Butylfluorformiat mit $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ in SO_2ClF bei -78°C (das mit einem Sternchen markierte Signal rührt vom externen Standard $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ her).

entschirmt. Ähnliche Ergebnisse wurden in dem noch stärker sauren System der Fluorantimonsäure (HF/SbF_5) erzielt. Das ^{13}C -NMR-Signal von $[\text{FC}(\text{OH})_2]^+$ ist hochfeldverschoben gegenüber den Signalen protonierter Kohlensäure $[\text{C}(\text{OH})_3]^+$ ($\delta = 165.4$),^[14] protonierter Ameisensäure $[\text{HC}(\text{OH})_2]^+$ ($\delta = 177, 174$)^[15] und protonierter Essigsäure $[\text{CH}_3(\text{OH})_2]^+$ ($\delta = 193.0$).^[15] Die O-Protonierung der Fluorameisensäure könnte zu drei Isomeren führen (Schema 2).



Schema 2.

Im Experiment wurde jedoch nur das *cis-trans*-Isomer 2 (siehe Abb. 2) ^1H - und ^{13}C -NMR spektroskopisch beobachtet. Das 300MHz- ^1H -NMR-Spektrum der Lösung bei -78°C wies zwei Signale bei $\delta = 8.95$ (s) und 8.88 (s) im Verhältnis 1:1 auf sowie Signale von $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ ($\delta = 12.91$) und H_3O^+ ($\delta = 9.66$).

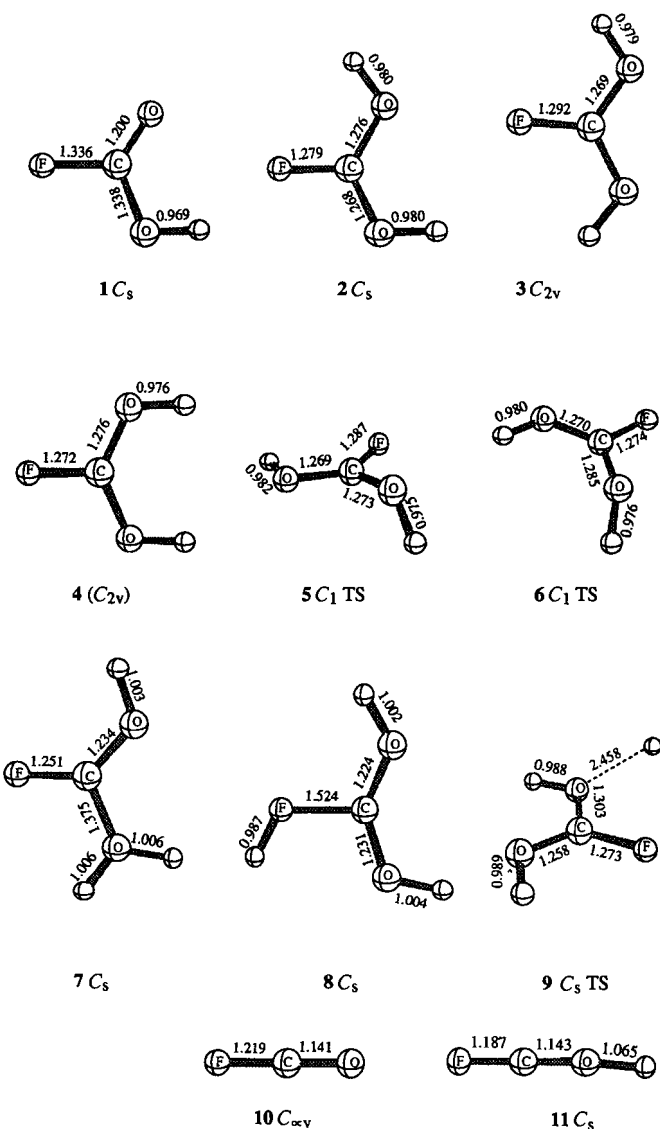


Abb. 2. MP2/6-31G*-berechnete Strukturparameter von freier sowie protonierter Fluorameisensäure und des Fluorcarbonyl-Kations somit seiner protonierten Form.

Das magnetisch nicht äquivalente Verhalten der Protonen spricht für die *cis-trans*-Struktur und weist auf die gehinderte Rotation um die C–OH⁺-Bindung hin. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum der Lösung enthält ein Signal bei $\delta = -4.7$. Dieser Wert ist ungefähr mit der GIAO-MP2- berechneten ¹⁹F-NMR-chemischen Verschiebung $\delta = -0.4$ in Einklang (siehe Tabelle 2).

Das Dublett im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 1) bei $\delta = 117.5$ ($J_{C,F} = 332.4$ Hz) kann dem bisher schwer faßbaren Fluorcarbonyl-Kation [FCO]⁺ zugeordnet werden. Um [FC(OH)₂]⁺ weiter zu [FCO]⁺ zu dehydratisieren, wurde die Reaktionsmischung der protonierten Fluorameisensäure auf -10°C erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gehalten. Die darauf folgende ¹³C-NMR-spektroskopische Analyse der Probe bei -78°C zeigte jedoch eine beträchtliche Abnahme in der Intensität der beiden Resonanzen bei $\delta = 157.8$ und 117.5 . Die GIAO-MP2- berechnete ¹⁹F-NMR-chemische Verschiebung von [FCO]⁺ beträgt $\delta = -96.7$ (Tabelle 2). Dieses Signal konnten wir im ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgrund der Überlappung mit den starken Resonanzen von FSO₃H/SbF₅ nicht eindeutig identifizieren. Das Dublett im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt jedoch eindeutig die Kopplung mit einem Fluoratom an. Frühere Versuche,^[16] [FCO]⁺ durch Ionisierung von Oxalylfluorid mit SbF₅/SO₂ClF zu erhalten, waren erfolglos, obwohl die anderen Halogencarbonyl-Kationen [XCO]⁺, X = Cl, Br, I, auf diesem Weg erzeugt werden konnten.

Zur weiteren Absicherung der experimentellen Beobachtungen wurden die Strukturen, Energien und NMR-chemischen Verschiebungen der protonierten und diprotonierten Fluorameisensäure sowie des Fluorcarbonyl-Kations und des protonierten Fluorcarbonyl-Dikations berechnet. Die Strukturen wurden auf dem MP2/6-31G**,-Niveau optimiert und Energien auf dem MP4 (STDQ)/6-31G**//MP2/6-31G** + ZPE-Niveau errechnet.^[17] Die berechnete Geometrie der Fluorameisensäure **1** stimmt mit der früher berechneten^[5] überein. Drei minimierte Strukturen (**2–4**) wurden für die O-protonierte Fluorameisensäure [FC(OH)₂]⁺ bestimmt. In Einklang mit den experimentellen Ergebnissen wurde das *cis-trans*-Isomer **2** (C_s) als globales Minimum auf der [FCO₂H₂]⁺ bestimmt, das nur 0.5 und 6.1 kcal mol⁻¹ stabiler ist als das *cis-cis*-Isomer **3** (C_{2v}) und das *trans-trans*-Isomer **4** (C_{2v}) (Tabelle 1). Die Protonierung von FCOOH **1** zu [FC(OH)₂]⁺ erweist sich bei der Berechnung als exotherm mit 171.3 kcal mol⁻¹. Wir haben auch die Übergangszustände **5** und **6** für die Umwandlungen **2** → **3** bzw. **2** → **4** bestimmt und die Rotationsbarrieren für diese Umwandlungen berechnet (12.1 bzw. 13.4 kcal mol⁻¹). Daher ist trotz ähnlicher Energien die Umwandlung der *cis-trans*-, *cis-cis*- und *trans-*

trans-Isomeren ineinander unwahrscheinlich. Die C-F-Bindung ist in **2** nur 0.057 Å (4.2%) kürzer als in **1**, d. h. es findet nur eine sehr geringe p-p-Rückbindung der freien Elektronenpaare des Fluors statt. Es scheint keine intramolekulare O-H-F-Wasserstoffbrückenbindung in **2** gebildet zu werden, da der Abstand zwischen F und H 2.342 Å beträgt.

Die ¹³C- und ¹⁹F-NMR-chemischen Verschiebungen wurden mit IGLO- (Basissatz II) und korrelierten GIAO-MP2-Methoden (Basissatz tzp/dz) unter Verwendung von MP2/6-31G**-Geometrien berechnet (Tabelle 2).^[18] Die mit GIAO-MP2 be-

Tabelle 2. Experimentelle und mit IGLO-II sowie GIAO-MP2//tzp/dz berechnete ¹³C- und ¹⁹F-NMR-chemische Verschiebungen [a].

Verb.	Atom	IGLO	δ -Werte GIAO-MP2	exp.
1	C	149.5	152.2	
	F	-14.8	-31.6	
2	C	166.2	170.6	157.8
	F	17.2	-0.4	
3	C	165.0	168.9	
	F	26.9	13.5	
4	C	166.4	170.3	
	F	17.0	-4.1	
7	C	157.6	160.5	
	F	51.8	37.9	
8	C	145.6	145.7	
	F	-20.4	-34.1	
10	C	131.1	124.5	117.5
	F	-53.4	-96.7	
11	C	119.3	116.4	
	F	-11.8	-58.1	

[a] Experimentelle und berechnete ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als Standard bezogen. Berechnete ¹⁹F-NMR-chemische Verschiebungen sind auf CFCl₃ als Standard bezogen.

rechnete ¹³C-NMR-chemische Verschiebung der protonierten Fluorameisensäure **2** ($\delta = 170.6$) ist gegenüber dem experimentellen Wert ($\delta = 157.8$) tieffeldverschoben ($\Delta\delta = 12.8$). Die berechneten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der beiden anderen Isomere (168.9 für **3** und 170.3 für **4**) liegen sehr nahe am Wert von **2**. Der berechnete $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert der diprotonierten Fluorameisensäure **7** (160.5) ist mit $\Delta\delta = 10.1$ gegenüber dem Wert von **2** tieffeldverschoben, liegt aber sehr nahe beim experimentellen Wert für **2**. Der GIAO-MP2- berechnete $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von [FCO]⁺ **10** ist mit 124.5 recht gut in Einklang mit dem experimentell beobachteten Wert ($\delta = 117.5$). Interessanterweise liegt der berechnete $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des protonierten Fluorformyl-Dikations [FCOH]²⁺ **11** mit 116.6 sehr nahe am experimentellen Wert für [FCO]⁺. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit dem IGLO-Programm (siehe Tabelle 2) erzielt, [FCOH]²⁺ **11** sollte allerdings leicht in [FCO]⁺ und H⁺ zerfallen, da es 70 kcal mol⁻¹ instabiler ist als die Produkte.

Es wurde auch die Weiterprotonierung von **2** zur diprotonierten Fluorameisensäure, einem gitonischen^[19] Fluorcarboxonium-Dikation untersucht. Großes Interesse gilt solchen hochgeladenen Superelektrophilen,^[20] da sie sowohl in Supersäure-katalysierten Reaktionen als auch in biologischen Prozessen eine wichtige Rolle spielen.^[21] Aufgrund der Befunde experimenteller und theoretischer Studien haben wir kürzlich die diprotonierte Trifluoressigsäure [CF₃C(OH₂)OH]²⁺ als Intermediat bei der protolytischen Spaltung von CF₃COOH mit FSO₃H/SbF₅ vorgeschlagen.^[22] Bei der diprotonierten Fluorameisensäure erwies sich das O,O-diprotonierte Dikation **7** als globales Minimum. Auch das O,F-diprotonierte Dikation **8** ergab ein stabiles Minimum, jedoch ist Struktur **8** um 25.4 kcal

Tabelle 1. Energien, Nullpunkt-Schwingungsenergien (ZPE) [a] und relative Energien [b].

Verb.	MP2/6-31G**	ZPE	MP4(STDQ)/6-31G**	$E_{\text{rel.}}$
1	288.28841	15.9	288.31891	171.3
2	288.57014	23.3	288.60369	0.0
3	288.56931	23.1	288.60282	0.5
4	288.55987	23.1	288.59369	6.1
5 (TS)	288.54872	22.2	288.58261	12.1
6 (TS)	288.54665	22.2	288.58062	13.4
7	288.57151	28.7	288.607807	3.3
8	288.53510	26.6	288.57019	28.7
9 (TS)	288.45397	23.7	288.48742	73.4
10	212.24408	6.3	212.26699	0.0
11	212.13530	10.3	212.16176	70.0

[a] Nullpunkt-Schwingungsenergie (ZPE) in kcal mol⁻¹ auf dem MP2/6-31G**,-Niveau, skaliert mit einem Faktor von 0.93. [b] Relative Energie basierend auf MP4 (STDQ) 6-31G**//MP2/6-31G** + ZPE.

mol^{-1} energetisch ungünstiger als **7**. Die Protonierung von $[\text{FC}(\text{OH})_2]^+ \textbf{2}$ zum Dikation **7** ist mit $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ nur leicht endotherm. Wir haben auch den Übergangszustand **9** für die Protodissoziation von **7** in **2** bestimmt. Struktur **9** liegt um $70.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher als **7**, d. h. das Dikation **7** weist eine sehr hohe kinetische Barriere für die Protodissoziation auf. Obwohl unter den experimentellen Bedingungen die diprotonierte Fluorameisensäure bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht als stabile Spezies beobachtet werden konnte (auch nicht in Fluorantimonsäure), könnte sie in geringen Anteilen im Gleichgewicht in supersaurer Lösung vorliegen. Gitonische Dikationen (oder verwandte protosolvatisierte Kationen) sind energiereiche, reaktive Intermediate und sollten von langlebigen relativ stabilen Intermediaten unterschieden werden.

Eingegangen am 11. Februar,
veränderte Fassung am 21. April 1997 [Z 10103]

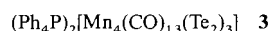
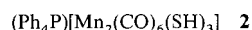
Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Carbokationen · Fluor · Fluorameisensäure · NMR-Spektroskopie

- [1] R. J. Gordon, M. C. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *22*, 107.
- [2] D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3633.
- [3] J. S. Francisco, I. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3746.
- [4] J. S. Francisco, W. A. Ghoul, *Chem. Phys.* **1991**, *157*, 89.
- [5] F. A. Wiedmann, C. Wesdemiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2481.
- [6] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1988**.
- [7] Z. Havlas, T. Kovar, R. Zahradnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7243.
- [8] C. M. Rohlffing, L. C. Allen, R. Ditchfield, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 4958.
- [9] K. E. Edgecombe, R. J. Boyd, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2881.
- [10] R. Ditchfield, J. E. Del Bene, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 703.
- [11] X. Zhang, U. Gross, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1858.
- [12] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Principles Progr.* **1990**, *23*, 165.
- [13] J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614.
- [14] G. Rasul, V. P. Reddy, L. Z. Zdunek, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2236.
- [15] G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7072.
- [16] G. K. S. Prakash, J. W. Bausch, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3203.
- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [18] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Quantum Theory Project*, University of Florida, Gainesville, FL, USA, **1991**.
- [19] G. A. Olah, N. Hartz, G. Rasul, G. K. S. Prakash, M. Burkhart, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3187.
- [20] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767.
- [21] R. K. Thauer, A. R. Klein, G. C. Hartmann, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3031.
- [22] G. K. S. Prakash, G. Rasul, A. Burrichter, K. K. Laali, G. A. Olah G., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9253.

Organometallchemie unter hydro(solvo)thermalen Bedingungen: Synthese und Strukturen von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mn}_3(\text{CO})_9(\text{S}_2)_2(\text{SH})]$, $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{SH})_3]$ und $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Mn}_4(\text{CO})_{13}(\text{Te}_2)_3]**$

Songping D. Huang,* Chungü P. Lai und Charles L. Barnes

Hydrothermal- oder allgemein Hydro(solvo)thermalsynthesen können definiert werden als in überhitztem Wasser oder überhitzten organischen Lösungsmitteln unter unter-, nahe- oder überkritischen Bedingungen durchgeführte chemische Reaktionen.^[1–3] Die unter solchen Bedingungen hohen Transporteigenschaften des Lösungsmittels führen oft direkt zu Kristallwachstum des Produkts ähnlich der Bildung vieler Mineralkristalle in der Natur.^[4] Die Hydro(solvo)thermalsynthese hat bereits zahlreiche Anwendungen in der Festkörperchemie und den Materialwissenschaften gefunden.^[5, 6] Dementsprechend hat die Verwendung ähnlicher Konzepte zur Durchführung von Organometallreaktionen in verschlossenen Ampullen oder Autoklaven bei erhöhtem Druck und Temperaturen einen neuen Weg in der Organometallclusterchemie eröffnet.^[7, 8] Hier berichten wir über die drei neuartigen, durch Ethanotherrmalsynthese erhaltenen Clusterverbindungen **1–3**. Die Bildung dieser Verbindungen ermöglicht einen Einblick in die durch das Lösungsmittel bestimmten Reaktionsverläufe unter solvothermalen Bedingungen.



Die Reaktion von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Na_2S_2 , Ph_4PBr und Ethanol im Molverhältnis von 1:4:80 in einem verschlossenen Gefäß bei 85°C lieferte nach 1.5 h den Cluster **1**. Nach 80 h Reaktionszeit erhielt man analog **2**, und **3** wurde entsprechend aus $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, Na_2Te_2 , Ph_4PBr und Ethanol im Molverhältnis 1:2:50 synthetisiert (Schema 1). Die Strukturen von **1–3** wurden durch Kristallstrukturanalyse bestimmt.^[9] Das Anion $[\text{Mn}_3(\text{CO})_9(\text{S}_2)_2(\text{SH})]^{2-}$ in **1** enthält drei Manganatome, die über zwei Disulfid- S_2^{2-} und einen Hydrosulfidliganden HS^- verbrückt sind (Abb. 1). Die beiden Disulfidliganden nehmen unterschiedliche Koordinationsmodi ein: $\mu_3\text{-}\eta^1, \eta^1$ - bzw. $\mu_3\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^2$ -verbrückend. Die Hydrosulfidgruppe fungiert als μ_2 -Ligand. Das Wasserstoffatom konnte aus der Differenz-Fourier-Elektronendichtekarte der Kristallstrukturanalysedaten nicht lokalisiert werden, seine Anwesenheit wurde durch andere experimentelle Beweise gesichert (siehe unten). Der Cluster weist eine idealisierte C_s -Molekülsymmetrie mit der Spiegelebene durch O8/C8/Mn3/S5/S4/S1/H1 auf. Die jeweils durch

[*] Prof. S. D. Huang, C. P. Lai
Department of Chemistry, University of Puerto Rico
San Juan, PR 00931 (USA)
Telefax: Int. + 787/281-7349
E-mail: huang@zintl.chem.uprr.pr
Dr. C. L. Barnes
Department of Chemistry, University of Missouri-Columbia
Columbia, MO 65211 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom Department of Energy mit den EPSCoR-Programmen (OSR-9452893 und DE-FC02-91ER75674) gefördert. Wir danken Dr. Charles F. Campana von Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI 53719 (USA), für die Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse von **2**.