

aus. Die daraus resultierende höhere Katalysatorkonzentration kompensiert die geringere Stabilität der katalytisch aktiven Spezies.

Ein selbstorganisiertes Netzwerk dieser Art tritt auch bei Reaktionen mit äquimolaren Mengen aller vier Peptid-Fragmente auf [Gl. (3)]. In diesem Fall ist das doppelt mutierte Peptid **T_{9/26A}** nicht nur „unfruchtbar“, sondern auch katalytisch inaktiv [Gl. (10)]. Das System bildet hier ein Netzwerk aus drei gekoppelten katalytischen Cyclen und zeigt einen ähnlichen Mechanismus zur Fehlerkorrektur: Jedes Mal, wenn ein mutiertes Peptid gebildet wird, wirkt es als effizienter Katalysator für die Produktion mehrerer Kopien der nativen Sequenz. Da aber die katalytischen Cyclen mit dem autokatalytischen Cyclus gekoppelt sind, bewirkt jedes auf diese Art synthetisierte Templat eine zusätzliche Verstärkung des autokatalytischen Reaktionswegs (Abb. 4). Der Gesamteffekt ist eine signifikant schnellere Produktion des nativen Peptids **T**. Dies führt zu der bei den Reaktionen (1)–(3) beobachteten Selektivität (Abb. 2a–c).

Die hier beschriebenen, auf Peptiden basierenden Systeme, sind erste Beispiele für selbstorganisierte chemische Netzwerke mit Charakteristika, die essentiell für Evolution sind: sequenzselektive Reproduktion und dynamische Fehlerkorrektur. Darüber hinaus zeigen diese Resultate, daß kurze Peptide vielversprechende Bausteine für komplexe, nicht-lineare Systeme sind. Dies könnte letztlich zur Konstruktion und zum Verständnis von molekularen Ökosystemen führen.^[7]

Experimentelles

Alle Peptide wurden durch standardisierte Festphasen-Peptidsynthese mit *tert*-Butyloxycarbonyl(Boc)-Aminosäuren hergestellt. Die Synthese der elektrophilen Peptidfragmente erfolgte nach einem bereits beschriebenen Verfahren.^[8] Alle Reaktionen wurden in 0.6 mL-Eppendorf-Gefäßen unter Kontrolle der Temperatur ($21.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$) durchgeführt. Eine entgaste, mit Benzylthiol gesättigte Lösung mit 3-(*N*-Morpholino)-propanulfonsäure (MOPS)-Puffer (pH 7.5), dem nucleophilen Peptidfragment **N_x** und dem internen Standard 4-Aacetamidobenzoësäure (ABS) wurde 15 min inkubiert. Reaktionen wurden dann durch Zugabe einer Lösung des elektrophilen Peptidfragments **E_y** gestartet. Das Gesamtvolume betrug 500 μL . Typischerweise wurden folgende Konzentrationen erhalten: **N_x** = **E_y** = 180–200 μM , MOPS = 140 mM, ABS = 100 μM . Peptidfragment-Kondensationen in Gegenwart von Guanidinium(Gnd) wurden wie oben beschrieben durchgeführt, nur daß der MOPS-Puffer mit Gnd verwendet wurde. Um die Beiträge (auto)katalytischer Reaktionswege zu ermitteln wurden Kontrollexperimente mit 15–40% Katalysator durchgeführt. Alle Versuche wurden zweimal wiederholt. Proben (35 μL) wurden dem Reaktionsgefäß zu verschiedenen Zeiten entnommen, sofort mit 2proz. Trifluoressigsäure gequencht und bis zur HPLC-Analyse bei -78°C gelagert. Die Konzentrationen der Peptide wurden relativ zum internen Standard ermittelt.

Eingegangen am 6. Juni 1997 [Z 10517]

Stichwörter: Autokatalyse • Fehlerkorrektur • Netzwerke • Peptide • Selbstreplikation

[1] a) M. Eigen, P. Schuster, *Naturwissenschaften* **1971**, 58, 465; b) B.-O. Küppers, *Information and the Origin of Life*, MIT Press, Cambridge, MA, USA, **1990**; c) S. A. Kauffman, *The Origins of Order*, Oxford Univ. Press, New York, **1993**.

[2] a) Ein hypercyclisches Peptid-Netzwerk mit Symbiose zwischen ansonsten konkurrierenden selbstreplizierenden Peptiden: D. H. Lee, K.

Severin, Y. Yokobayashi, M. R. Ghadiri, *Nature* **1997**, 390, 591–594; b) Nucleotid-Oligomere mit kreuzkatalytischem Verhalten: D. Sievers, G. von Kiedrowski, *ibid.* **1994**, 369, 221–224; c) synthetische Strukturen mit kooperativem Verhalten: J.-I. Hong, Q. Feng, V. Rotello, J. Rebek, Jr., *Science* **1992**, 255, 848–850.

- [3] a) D. H. Lee, J. R. Granja, J. A. Martinez, K. Severin, M. R. Ghadiri, *Nature* **1996**, 382, 525–528; b) K. Severin, D. H. Lee, J. A. Martinez, M. R. Ghadiri, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1017–1024.
- [4] Schon früher war gezeigt worden, daß starke Mutationen wie etwa Glutaminsäure im komplementären hydrophoben Bereich eine templatgesteuerte Katalyse verhindert.^[3] Siehe auch: J. C. Hu, E. K. O’Shea, P. S. Kim, R. T. Sauer, *Science* **1990**, 250, 1400–1403.
- [5] M. Eigen, P. Schuster, *The Hypercycle. A Principle of Natural Self-Organization*, Springer, Berlin, **1979**.
- [6] Ein charakteristisches Zeichen effizienter autokatalytischer Prozesse ist eine sigmoidale Wachstumskurve. Dieses Merkmal zeigen die Reaktionen (1)–(3) deutlich (Abb. 1).
- [7] D. H. Lee, K. Severin, M. R. Ghadiri, *Curr. Opin. Chem. Biol.* im Druck.

(NH₄)₂Ge₇O₁₅: ein mikroporöser Festkörper mit GeO₄- und GeO₆-Polyedern in Neunerlingen**

C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge* und C. Ruiz-Valero

Kristalline mikroporöse Festkörper werden in der Katalyse, als Ionenaustauscher und als Adsorbentien häufig verwendet. Seit der Entdeckung der Zeolithe sind viele natürliche und synthetische Zeolithe,^[1–7] Silicapolymorphe, auf Aluminiumphosphat basierende Molekularsiebe^[8–11] und mikroporöse, aus MO₄-Tetraedern bestehende Verbindungen synthetisiert worden, in denen die Zentren M nicht Aluminium oder Silicium sind.^[12]

Wie Silicium-, so sind auch Germaniatome von Sauerstoff häufig tetraedrisch koordiniert und die Tetraeder über gemeinsame Ecken zu größeren Einheiten verbunden. Tatsächlich gibt es auch isomorphe Verbindungen der beiden Elemente. In zeolithartigen Germaniumverbindungen kann das Gerüst allerdings aus GeO₄-Tetraedern, GeO₆-Oktaedern und manchmal auch aus trigonalen GeO₅-Bipyramiden bestehen.^[13] Aus diesem Grund ist es überraschend, daß nur wenige mikroporöse Germanate bekannt sind. Unseres Wissens wurden nur Verbindungen des Typs M_{3+x}H_{1-x}Ge₇O₁₆ · nH₂O (M = einwertiges Kation), die Pharmacosiderit-artige Strukturen aufweisen, vollständig charakterisiert. Erhalten werden sie aus den Verbindungen (NH₄)₃HGe₇O₁₆ · nH₂O,^[13–20] [Ge₆O₁₂(OH)]⁺[N(CH₃)₄]²⁺^[21] und [Ge₁₈O₃₈ · (OH)₄]⁸⁻ [(C₂N₂H₁₀)²⁺]₄ durch Ionenaustausch.^[22] Alle haben Zeolith-Gerüste und weisen viele Eigenschaften von Zeolithen auf.

[*] Dr. A. M. Monge, Dr. C. Cascales, Dr. E. Gutiérrez Puebla, Dr. C. Ruiz-Valero
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Telefax: Int. +1/3720623
E-mail: nines@immrx1.icmm.csic.es

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) (Projekt PB94-0031) gefördert.

Es ist eine interessante Frage, ob sich unterschiedliche GeO_2 -Gerüste durch Verändern des Verhältnisses von GeO_6 -Oktaedern zu GeO_4 -Tetraedern erhalten lassen, wenn dasselbe Templat verwendet wird. Mit anderen Worten: Wir versuchen, unterschiedliche Phasen im System $\text{GeO}_2/\text{NH}_4^+$ zu erhalten. Hier berichten wir über unsere ersten Ergebnisse: Das zeolithartige Germanat $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, das Oktaeder- und Tetraeder-haltige Neunringe und damit eine Anordnung von Bausteinen aufweist, die bisher bei mikroporösen Verbindungen nicht auftrat. Entsprechend könnte dieses Material eine neuartige Formselektivität bei katalytischen Reaktionen zeigen und als Molekularsieb überraschende Eigenschaften aufweisen.

Die Titelverbindung wurde hydrothermal durch vierzehntägiges Erhitzen einer Mischung aus GeO_2 , $\text{NH}_4(\text{OH})$, H_2O und Ethylen glycol im Verhältnis 1:0.6:30:12 auf 180 °C synthetisiert. Im festen Produkt waren kubische und prismatische Kristalle enthalten, die als $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ identifiziert wurden bzw. sich als neue, unbekannte Phase herausstellten. In Abbildung 1 sind die Röntgenpulverdiagramme des kubischen und des neuartigen mikroporösen Germanats gezeigt.

Ein geeigneter Kristall mit prismatischem Habitus wurde ausgewählt und auf einem Diffraktometer mit CCD-Detektor

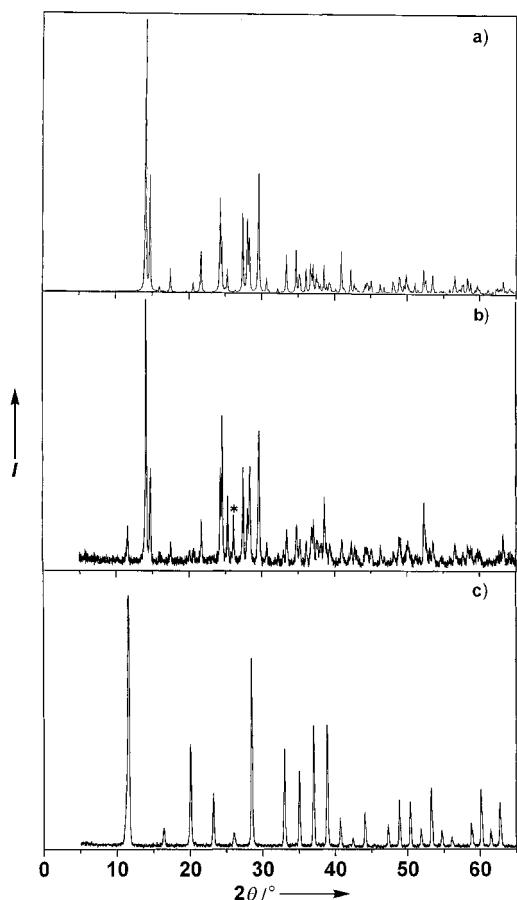


Abb. 1. Mit Einkristallstrukturdaten für $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ berechnetes (a), mit dem isolierten Feststoff experimentell erhaltenes (b) sowie experimentell mit $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhaltenes Röntgenpulverdiagramm (c). * = ein höherer Reflex von GeO_2 , I = Intensität (willkürliche Einheiten)

montiert. Nach dem Bestimmen der Kristallstruktur (siehe Experimentelles) wurde festgestellt, daß die Verbindung die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ aufwies und daß sechs Germaniumatome tetraedrisch (die Ge-O-Bindungslängen variieren zwischen 1.715(4) und 1.782(4) Å), die O-Ge-O-Bindungswinkel liegen zwischen 106.7(2) und 116.1(2) ° und eines oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind (Ge4-O: 1.863(4)–1.923(3) Å, O-Ge-O-Winkel: 86.2(2)–93.8(2) °). Dementsprechend befinden sich in der Elementarzelle 28 Germanium- und 60 Sauerstoffatome sowie acht NH_4^+ -Ionen.

Sowohl Tetraeder als auch Oktaeder sind über gemeinsame Ecken so verknüpft, daß jedes Tetraeder von einem Oktaeder und drei Tetraedern und jedes Oktaeder von sechs Tetraedern umgeben ist. Tetraeder und Oktaeder bilden Schichten, die zur Generierung der dreidimensionalen Struktur wiederholt werden. Die Schicht ist senkrecht zur c -Achse angeordnet und besteht aus neun zu Ringen zusammengesetzten Polyedern, wovon sieben Tetraeder und zwei Oktaeder sind. Die Sequenz ist $4\text{T}_d - \text{O}_h - 3\text{T}_d - \text{O}_h$ (Abb. 2). Diese Anordnung bedingt

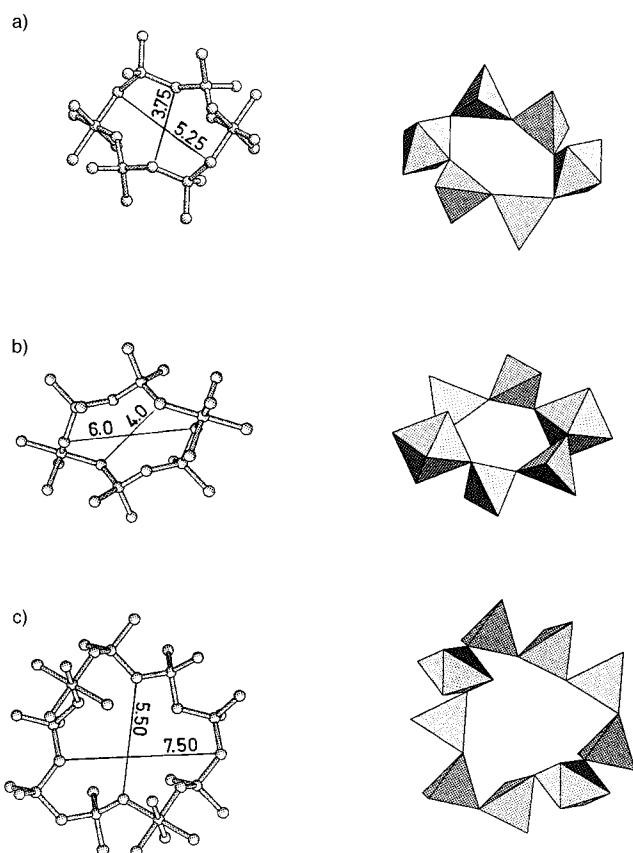


Abb. 2. Darstellungen der Porenöffnungen der drei unterschiedlichen Arten von Kanälen in der Struktur von $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ entlang [110] (a), [010] (b) und [001] (c). Die angegebenen Abstände sind Kern-Kern-Abstände. Gezeigt sind Kugel-Stab-Modelle sowie Polyederdarstellungen.

die Bildung paralleler Doppelringe, die über die Oktaeder miteinander verbunden sind und der Schicht eine gewisse Dicke verleihen. Der Ring hat die Form eines nahezu gleichseitigen Dreiecks.

Diese Schicht, die in einer vertikalen Translation entlang der Stapelrichtung c wiederholt wird, ist über die einzigen nicht an Bindungen innerhalb der Schicht beteiligten Tetraederspitzen an die direkt ober- und unterhalb befindlichen Nachbarschichten gebunden. Die Oktaeder befinden sich, wie bereits ausgeführt, innerhalb der Schicht und bilden die Doppelringe. Diese Art der Packung führt zu drei Arten von Kanälen, und an allen sind die GeO_6 -Oktaeder beteiligt. Die Hauptkanäle erstrecken sich in Richtung der c -Achse und sind das Ergebnis der Stapelung der Neunerringe. Entlang [010] und [110] verlaufen kleinere Kanäle, die alle eine hexagonale Form aufweisen und aus Sequenzen der Art 2 (GeO_4)–(GeO_6)–2(GeO_4)–(GeO_6) aufgebaut sind. Die Porenöffnungen und deren Größen sind ebenfalls in Abbildung 2 gezeigt.

In jedem Käfig der Hauptkanäle befinden sich zwei NH_4^+ -Ionen, die über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehen (Abb. 3). Nachdem die Positionen aller Wasser-

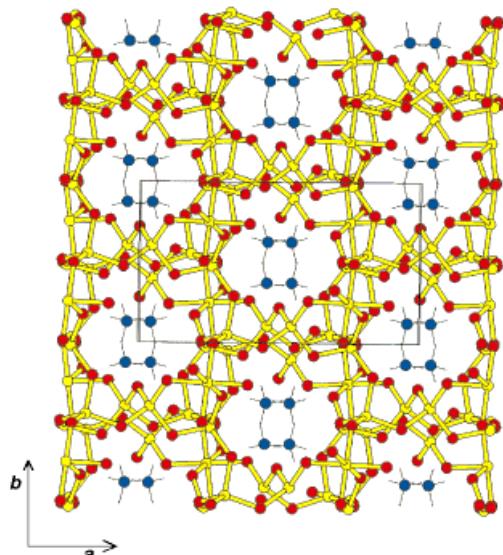


Abb. 3. Ansicht der Struktur von $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ entlang [001]. Die NH_4^+ -Ionen sind blau dargestellt.

stoffatome in Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt und deren Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren verfeinert worden waren, wurde die Geometrie der Wasserstoffbrücken vollständig bestimmt. Das NH_4^+ -Ion ist über die vier Wasserstoffatome an unterschiedliche Sauerstoffatome des Gerüsts gebunden; drei der Wasserstoffatome bilden gabelförmige Wasserstoffbrücken. Die N-H-, N-O- und O-H-Bindungslängen liegen zwischen 0.78(2)–1.05(1), 2.631(5)–3.106(6) bzw. 1.82–2.51(1) Å.

Betrachtet man die Koordinationspolyeder und deren einzelne Konnektivitäten, so zeigt der Vergleich zwischen dem kubischen $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Strukturtyp I), der Struktur von $\text{Ge}_9\text{O}_{20}\text{Na}$ (Strukturtyp II)^[23] und dem neu beschriebenen monoklinen $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (Strukturtyp III) interessante Aspekte auf. Obwohl die Gerüste in allen Fällen von GeO_4 -Tetraedern und GeO_6 -Oktaedern gebildet werden, beträgt das $\text{GeO}_4/\text{GeO}_6$ -Verhältnis bei den Strukturtypen I

und II 3/4 bzw. 5/4 und beim Strukturtyp III 6/1. Dementsprechend wird die Bildung von Ge_4O_{16} -Clustern vermieden, die in den Strukturtypen I und II auftreten; es entstehen Kanäle unterschiedlicher Größen mit einem Hauptkanal und demzufolge einer bevorzugten Richtung für Ionenleitfähigkeit. In anderen Materialien mit Kanälen, die gute Ioneneleiter^[24] sind, ist die Amplitude der thermischen Schwingungen der Ionen in Kanalrichtung mit einer ungehinderten Bewegung dieser Kationen und mit hoher Ioneneleitfähigkeit verknüpft. In diesem neuen Germanat sind die anisotropen Temperaturfaktoren des Stickstoffatoms trotz der Tatsache, daß die Wasserstoffzentren des NH_4^+ -Ions an Wasserstoffbrücken beteiligt sind, in c -Richtung besonders groß und weisen etwa den doppelten Wert der anderen auf: $U_{11}=20(4) \times 10^{-3}$, $U_{22}=20(3) \times 10^{-3}$, $U_{33}=44(4) \times 10^{-3}$. Weiterhin wird die formale Gerüstladung von zwei NH_4^+ -Ionen pro sieben Germaniumatome kompensiert, was die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem anionischen Gerüst und den Kationen verringert. Beim Strukturtyp I werden für gleichviel Germaniumatome stattdessen vier Kationen benötigt.

TGA-DTA-Messungen zufolge (TGA = Thermogravimetrie, DTA = Differentialthermoanalyse) verliert die Verbindung zwischen 320 und 450 °C 4% ihrer Masse; dieser Vorgang ist endotherm. Dies entspricht der völligen Zersetzung von in der Probe enthaltenem $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (70% $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ und 30% GeO_2), das zwei NH_3^- und ein H_2O -Molekül pro Formeleinheit abgibt. Anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen konnte gezeigt werden, daß sich die Struktur beim Aufheizen auf 312 °C nicht verändert, bei 450 °C aber zerstört wird und kristallines GeO_2 entsteht.

$(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ist bis zu 100 K oberhalb der Temperatur stabil, bei der sich $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zersetzt,^[16] und es ist diesem Umstand zu verdanken, daß wir die monokline Phase frei von Verunreinigungen durch die kubische Phase erhalten können; dazu wird der Feststoff zwei Stunden auf 250 °C erhitzt. Hinsichtlich möglicher Anwendungen ist dies im Vergleich mit der anderen Verbindung ein Vorteil.

Neben der potentiellen Verwendbarkeit dieses Materials als Feststoffelektrolyt könnte es möglicherweise auch in saurer Form hergestellt und so als Katalysator verwendet werden, da das geladene Gerüst keine Ge-OH-Gruppen enthält, wie dies bei anderen Verbindungen dieser Art der Fall ist.^[21, 22] Verglichen mit den SiO_2 -Molekularsieben und den Clathraten scheint diese Verbindung eine einzigartige Struktur aufzuweisen, wobei die Wechselwirkungen zwischen dem anionischen Gerüst aus GeO_4 - und GeO_6 -Polyedern und den Kationen in den Kanälen schwächer als die sind, die zwischen dem tetraedrischen anionischen Netzwerk in Zeolithen und dessen Kationen auftreten.

Experimentelles

Röntgenstrukturanalyse: Kristallabmessungen $0.020 \times 0.015 \times 0.015$ mm³. Monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a=13.056(2)$, $b=7.2941(9)$, $c=15.162(2)$ Å, $\beta=103.575(2)$ °, $V=1403.6(3)$ Å³, $Z=4$, $M_w=784.2$ g mol⁻¹, $\rho_{ber}=3.711$ g cm⁻³, $F(000)=1.464$. Diffraktometer: CCD-Siemens (verschlossene Röhre, 2.4 kW), $\lambda(\text{MoK}_\alpha)=0.71074$ Å, $\mu(\text{MoK}_\alpha)=14.87$ mm⁻¹, 2611 Reflexe wurden gemessen, davon waren 1002 unabhängig ($R_{int}=0.0547$), $2 < \theta < 23.5$ °. Die Strukturlösung und die Verfeinerung wurde mit dem

SHELXTL-Programmpaket durchgeführt.^[25] Alle Wasserstoffatome konnten in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. 114 Variable wurden mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate und anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome und mit isotropen für Wasserstoffatome verfeinert. Die abschließenden *R*-Werte waren $R_F = 0.024$ für $F > 4\sigma(F)$ und 0.027 für alle Daten, GOF (F) = 1.167. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407222 angefordert werden. Die Patentnummer für $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ lautet 9700705.

Eingegangen am 4. Juli 1997 [Z10637]

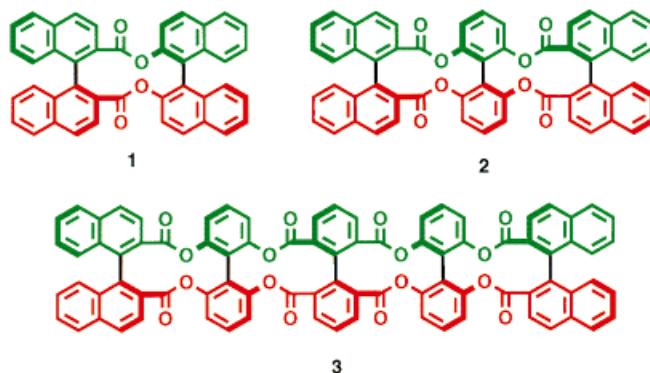
Stichwörter: Germanium • Festkörperstrukturen • Mikroporosität • Zeolithanaloga

- [1] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**.
- [2] *Adsorption and Ion Exchange with Synthetic Zeolites, Principle and Practice* (Hrsg.: W. H. Flank) ACS Symp. Ser. **1980**, 135.
- [3] *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Proceedings of the 10th International Zeolite Conference, Vol. 84* (Hrsg.: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich), Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [4] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559.
- [5] G. D. Stucky, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, 40.
- [6] S. J. Weigel, J. C. Gabriel, E. Gutierrez Puebla, A. Monge Bravo, N. J. Henson, L. M. Bull, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2427.
- [7] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 108, 1146.
- [8] R. H. Jones, J. M. Thomas, R. Xu, Q. Huo, A. K. Cheetham, A. V. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1266.
- [9] Q. Gao, S. Li, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1465.
- [10] Q. Huo, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1391.
- [11] J. B. Parise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 606.
- [12] M. P. Attfield, R. E. Morris, E. Gutiérrez Puebla, A. Monge Bravo, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 843.
- [13] M. A. Roberts, A. N. Fitch, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52, 1209.
- [14] J. Cheng, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 483.
- [15] S. Feng, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 462.
- [16] S. Feng, M. Tsai, S. P. Szu, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 468.
- [17] S. Feng, M. Tsai, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 388.
- [18] B. Bialek, V. Gramlich, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 67.
- [19] M. A. Roberts, A. N. Fitch, A. V. Chadwick, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, 56, 1353.
- [20] M. A. Roberts, A. N. Fitch, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 378.
- [21] J. Cheng, R. Xu, G. Yang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1537.
- [22] R. H. Jones, J. Chen, J. M. Thomas, A. George, M. B. Hurthouse, R. Xu, S. Li, Y. Lu, G. Yang, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 808.
- [23] N. Ingric, G. Lundgren, *Acta Chem. Scand.* **1963**, 17, 590.
- [24] W. L. Roth, F. Reidinger, S. J. La Placa, *Superionic Conductors*, Plenum Press, New York, **1976**.
- [25] SHELXTL, Siemens Energy & Automation Inc., Analytical Instrumentation, **1990**.

Doppelhelicale Oligoester: chirale Verdrillung zweier aromatischer Esterketten

Kyoko Nozaki,* Takakiyo Terakawa,
Hidemasa Takaya† und Tamejiro Hiyama

Doppelhelicale Strukturen werden in der Natur häufig angetroffen, und auch künstliche doppelhelicale Moleküle finden Interesse. So bauten Lehn und Mitarbeiter 1991 ein doppelhelicale Gerüst auf, indem sie die Koordination der Stickstoffatome zweier Ketten an Kupferionen nutzten.^[1] Ein weiteres Beispiel sind die zwei durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Ketten eines Oligopeptids.^[2] Im Unterschied zu derartigen, selbstorganisierten Verbindungen sind kovalente Bindungen bei der Herstellung solcher Verbindungen seltener anzutreffen. Wir berichten hier über die Herstellung der Oligoester **2** und **3**. In diesen Verbindungen sind



jeweils Biphenylgruppen sandwichartig zwischen zwei chiralen Binaphthyleinheiten eingebettet. Durch diese „chirale Verdrillung“ werden die ursprünglich achiralen Biphenylgruppen in der gleichen absoluten Konfiguration fixiert, in der die Binaphthylgruppen an beiden Enden vorliegen. Als Konsequenz werden die beiden Oligoesterketten eines Moleküls (grün und rot in **1–3**) so verdreht, daß sie eine Doppelhelix bilden.^[3]

Zur Synthese wurde zunächst (*S*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäuredichlorid mit Biphenyl-2,2',6,6'-tetrol umgesetzt (Schema 1), wobei das 1:1-Kupplungsprodukt **4a** und das 2:1-Produkt **2** in 41 bzw. 54% Ausbeute erhalten wurden. Bemerkenswerterweise wurde von den beiden möglichen Diastereomeren **4a** und **4b** nur **4a** erhalten. Biphenyl-2,2',6,6'-tetrol selbst ist ein achirales Molekül. Nach der ersten Veresterung der 2-Hydroxygruppe sind die beiden Hydroxygruppen in der 2'- und der 6'-Position diastereotop. Der zweite Veresterungsschritt verläuft daher ausschließlich an einer der beiden zugänglichen Gruppen.

Die absolute Konfiguration der Biphenyleinheit wurde folgendermaßen aufgeklärt: Die beiden Hydroxygruppen von **4a** wurden als Methylether geschützt, und dann wurde die

[*] Dr. K. Nozaki, T. Terakawa, Prof. Dr. H. Takaya†, Prof. Dr. T. Hiyama
Department of Material Chemistry
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto, 606-01 (Japan)
Telefax: Int. + 75/761-8846
E-mail: nozaki@npe05.kuic.kyoto-u.ac.jp