

trisch berechneten Positionen hinzufügen und mit einem Reitermodell verfeinern. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100995“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 18. Dezember 1997 [Z11275]

Stichwörter: Imide • Käfigverbindungen • Silicium • Stickstoff • Strukturaufklärung

- [1] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
 [2] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1983.
 [3] C. Rennekamp, A. Gouzyr, A. Klemp, H. W. Roesky, C. Brönneke, J. Kärcher, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 404.
 [4] H. Wessel, C. Rennekamp, S.-D. Waezsada, H. W. Roesky, M. L. Montero, I. Usón, *Organometallics* **1997**, *16*, 3243.
 [5] K. A. Andrianov, G. V. Kotirelev, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 217.
 [6] K. A. Andrianov, G. V. Kotirelev, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1966**, *3*, 472.
 [7] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
 [8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
 [9] G. M. Sheldrick, SHELXS 97, Universität Göttingen, **1997**.

Selbstorganisation lamellarer und aufgeweiteter lamellarer Koordinationsnetze**

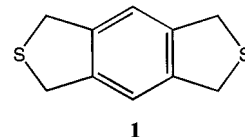
George K. H. Shimizu,* Gary D. Enright,
Chris I. Ratcliffe, John A. Ripmeester und
Danial D. M. Wayner

Die Konstruktion unendlich langer linearer Anordnungen im Festkörper über koordinative kovalente Bindungen und nach dem Prinzip der Selbstorganisation führte bisher zu zahlreichen Metall-Ligand-Netzen mit faszinierenden Topologien.^[1] Unter den grundlegenden Strukturtypen, die sich dabei ergaben, finden sich PtS-Analoga,^[1a] Wabenstrukturen,^[1b] α -Po-Analoga,^[1c] diamantartige Netze^[1d, j] und SrSi_2 -Analoga.^[1g] Man hofft, mit diesen Netzen aus Metallen und organischen Verbindungen die ganze Fülle von Anwendun-

gen zu verwirklichen, die bisher ausschließlich anorganischen Strukturtypen vorbehalten waren und die von Trennmethode^[2] über Katalysatoren^[3] bis zur Verwendung in Geräten^[4] reichen.

Beim größten Teil der unendlich langen, durch Metallkoordination entstandenen linearen Anordnungen chelatisieren aromatische N-Donor-Liganden^[1a, d, i, j, 5] oder Cyanderivate^[1b, e, 6] als Liganden das Metallzentrum. Thioether^[7] wurden dabei als Liganden kaum berücksichtigt, wahrscheinlich, weil nichtchelatisierende Thioether Metallionen weniger gut komplexieren können.^[8] Hier stellen wir eine Klasse koordinativer Schichtnetze vor, die bei der Selbstorganisation eines neuartigen Dithia-Liganden mit AgBF_4 entstehen und in ihrer Struktur an anionische Tone^[9] erinnern. Die Ergebnisse von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zweier lamellarer linearer Anordnungen lassen die Bildung und Aufweitung dieser Schichten erkennen. Dynamische Scanning-Kalorimetrie(DSC)-Messungen ergeben eine thermische Stabilität bis über 180 °C, die einem „Lamellar-Chelateffekt“ zugeschrieben wird.

Der Ligand **1** enthält zwei Schwefelatome, die über eine starre Areneinheit miteinander verknüpft sind, so daß sie bei der Chelatbildung nicht an dasselbe Metallzentrum binden. **1** wurde in ausgezeichneter Ausbeute bei der Reaktion von Tetrabromdurol mit Natriumsulfid erhalten. Durch Diffusion von Benzol in eine äquimolare Mischung aus **1** und AgBF_4 in MeCN, die zuvor 3 h gerührt worden war, wurden farblose, plättchenartige Kristalle von $[\{\text{Ag}(\text{1})(\text{MeCN})_2\}_\infty][\text{BF}_4]_\infty$ **2** gezüchtet, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die kationischen $\{\text{Ag}(\text{1})(\text{MeCN})_2\}$ -Struktureinheiten bilden eine zweidimensionale Schicht, und die BF_4 -Ionen befinden sich zwischen den coplanaren Schichten (Abb. 1). Die Ag^{I} -Ionen sind trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei drei Schwefel-Donoratome die äquatorialen und zwei MeCN-Moleküle die axialen Positionen einnehmen. Bemerkenswerterweise muß das hochsymmetrische **1** asymmetrisch an drei Ag^{I} -Ionen koordinieren, damit eine derartige Struktur erreicht wird. In Abbildung 2 erkennt man, wie das eine Schwefel-Donoratom von **1** nur an ein Ag^{I} -Zentrum koordiniert, während das Schwefelatom der gegenüberliegenden Thioethergruppe beide freien Elektronenpaare nutzt, um an verschiedene Ag^{I} -Zentren zu koordinieren.



Die kationischen Schichten liegen senkrecht zur kristallographischen *c*-Achse, und der Abstand zwischen zwei Schichten beträgt 10.085(1) Å.^[10] Die axialen MeCN-Liganden sind linear angeordnet und ragen in den Bereich zwischen den Schichten hinein. Im Liganden **1** können wegen der Möglichkeit der Inversion der benzylichen C-Atome die beiden Schwefel-Donoratome grundsätzlich *syn* oder *anti* zueinander angeordnet sein, doch liegt **1** hier ausschließlich in der *syn*-Konformation vor. Die *syn*-Schwefelatome sind in der Struktur durchgängig alle in Richtung derselben Kristallfläche orientiert. Benachbarte Schichten sind um 3.672(2) Å entlang der *b*-Achse zueinander verschoben. Die berechneten Werte für die spezifische Oberfläche dieser Schichtstruktur ($S_t = 1160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1[11]}$) und für die Oberflächenladungsdichte

[*] Dr. G. K. H. Shimizu, Dr. G. D. Enright, Dr. C. I. Ratcliffe,
Dr. J. A. Ripmeester, Dr. D. D. M. Wayner
Stacie Institute for Molecular Sciences
National Research Council of Canada
100 Sussex Drive, Ottawa, Ontario K1A 0R6 (Kanada)
Fax: (+1) 613-991-4278
E-mail: shimizu@ned1.sims.nrc.ca

[**] Wir danken dem NRC Institute for Biological Sciences für die Bereitstellung der Geräte für NMR-, MS- und EA-Messungen sowie Dr. Chris Tulk und Rudi Branderhorst für ihre Hilfe bei den DSC-Messungen.

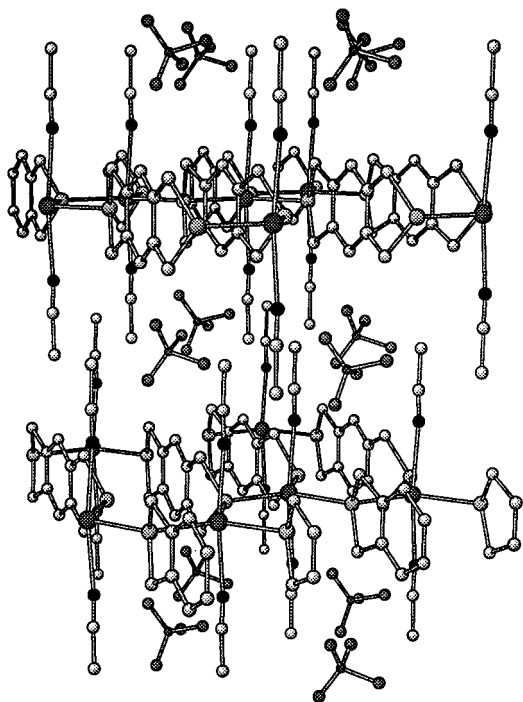


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Man erkennt das lamellare Netz mit den BF_4^- -Ionen zwischen den Schichten und den MeCN-Molekülen, die in den Zwischenschichtbereich hineinragen. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

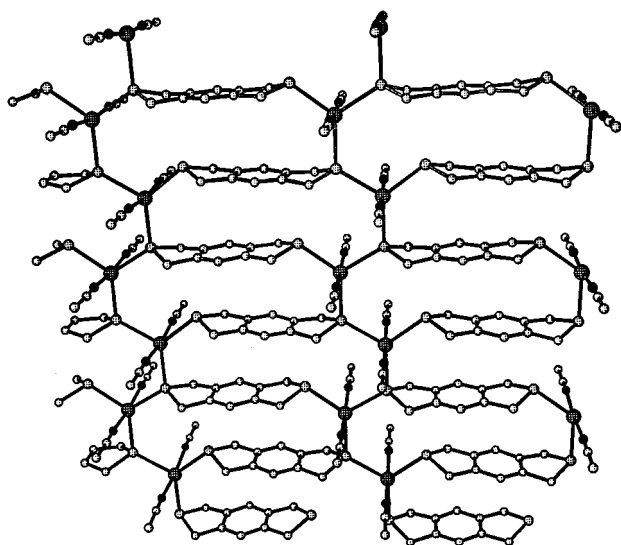


Abb. 2. Blick auf eine einzelne Lamelle der Struktur von **2**. BF_4^- -Ionen und Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

(f.c.d. = $5.58 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)^[12] sind den Werten anderer Klassen von Schichtverbindungen ähnlich.^[13]

Wie bei jeder Schichtverbindung ist auch hier das „Aufweiten“ der Struktur reizvoll, das einen leichteren Zugang zum Bereich zwischen den Schichten ermöglicht.^[14] Da labile, in den Bereich zwischen den Schichten gerichtete Koordinationsstellen der Metallzentren vorhanden sind, erscheint der Einsatz größerer Liganden wie PhCN als logische Konsequenz. Wir ließen dazu Benzol in eine Lösung von getrocknetem **2** in PhCN diffundieren, wobei farblose, nadelartige Kristalle von $[\{\text{Ag}(\mathbf{1})(\text{PhCN})\}_\infty][\text{BF}_4]_\infty \cdot \infty \text{ PhCN}$ **3** entstan-

den. Bei dieser Verbindung ist ein PhCN-Molekül koordinativ an das Ag^{I} -Ion gebunden und das zweite als Gastmolekül eingebettet. Die Struktur von **3** (Abb. 3) ist ein außerge-

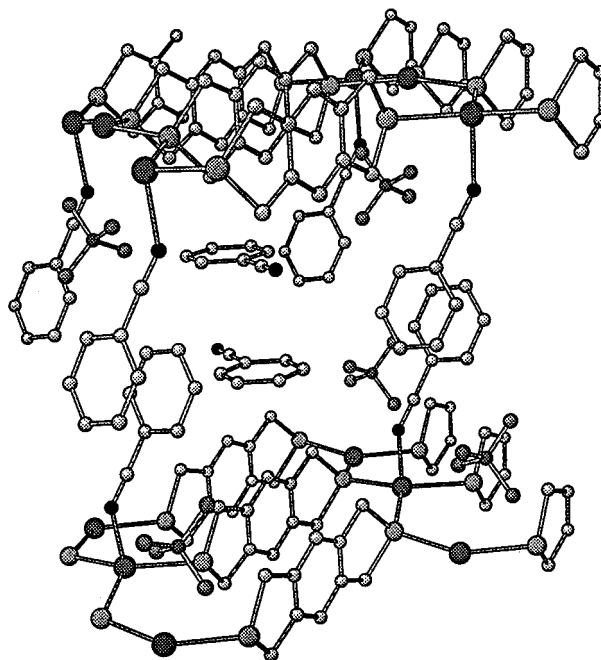


Abb. 3. Das Aufweiten des Zwischenschichtbereichs in der Struktur von **3**. Deutlich sichtbar sind die gestapelten PhCN-Moleküle in Form von Pseudosäulen und die PhCN-Gastmoleküle.^[15]

wöhnliches Beispiel für einen „erweiterten“ lamellaren Festkörper. Anders als in **2** ist in dieser Struktur nur jeweils ein PhCN-Molekül koordinativ an jedes Ag^{I} -Ion gebunden, was einen Wechsel der Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum erforderlich macht: stark verzerrt vierfach koordiniert tetraedrisch statt fünffach koordiniert trigonal-bipyramidal (N1-Ag-S1 $93.9(1)^\circ$, N1-Ag-S2 $102.2(1)^\circ$, N1-Ag-S2' $79.8(1)^\circ$). Die $\{\text{Ag}(\mathbf{1})\}$ -Lamellen in **3** sind vollständig planar und gleichen den entsprechenden Schichten von **2**. Trotz der gespannten Geometrie um das Metallzentrum und des Wechsels der Koordinationszahl bleibt also eine analoge Lamellenstruktur erhalten.

Die für das Aufweiten der Schichten verantwortlichen PhCN-Liganden sind gewinkelt an das Metallzentrum gebunden (Ag-N1-C11 $141.3(4)^\circ$). Außerdem wechselwirken die Phenylgruppen der PhCN-Liganden mit denen in benachbarten Schichten im Sinne einer π -Stapelung und bilden so eine „Pseudosäule“. Daraus folgt ein Aufweiten des Bereichs zwischen zwei Schichten und eine Zunahme des Abstandes zwischen den Schichten von $10.085(1)$ auf $13.890(1) \text{ \AA}$.^[10, 15] Der bei diesem Aufweiten des zwischenlamellaren Bereichs gewonnene Raum wird von einem PhCN-Molekül pro Wiederholungseinheit besetzt.^[16] Die Pseudosäule bewirkt darüber hinaus die Ausrichtung benachbarter Schichten im Kristall. Der Betrag von $0.624(2) \text{ \AA}$, um den die Lamellen hauptsächlich in Richtung der *a*-Achse gegeneinander versetzt sind, unterscheidet sich beträchtlich von dem bei **2** ermittelten Wert von $3.672(2) \text{ \AA}$. Interessanterweise nehmen auch hier alle Moleküle von **1** die *syn*-Konformation ein, die

Liganden benachbarter Schichten sind jedoch gerade entgegengesetzt ausgerichtet.

Die aus AgBF_4 und **1** gebildeten kationischen Lamellen sind verhältnismäßig stabil. Durch DSC- und Thermogravimetrie(TG)-Messungen wurde für **2** und **3** ein Verlust des jeweiligen Nitrils unterhalb von 100°C nachgewiesen, doch gibt es bei den desolvatisierten Komplexen bis 188°C keine weiteren Phasenumwandlungen. Bei dieser Temperatur findet bei beiden Komplexen ein endothermer Phasenübergang statt.^[17]

Einzähnige Thioether sind als schwache Liganden für Übergangsmetallionen bekannt;^[8] homoleptische Übergangsmetallkomplexe mit Me_2S gelten als „virtually impossible to prepare“.^[18] Daher ist es bemerkenswert, daß **1**, das man als zwei über einen Benzolring verknüpfte Me_2S -Moleküle auffassen kann, bis über 180°C stabile Komplexe mit dem luft- und lichtempfindlichen AgBF_4 bildet. Da diese Stabilität von der Koordinationsumgebung der Ag^+ -Zentren herrührt, die durch die Schichtstruktur erzwungen wird, bezeichnen wir dies als „lamellaren Chelateffekt“. Weitere Arbeiten an diesen Komplexen ergaben, daß an ihnen Anionenaustausch möglich ist und daß einige der Anionen dazu dienen, den Bereich zwischen den Schichten säulenartig zu stützen^[19] – eine weitere Analogie zwischen diesen lamellaren Netzen und Tonen.

Experimentelles

1:^[20] Tetrabromdurol (1.99 g, 4.44 mmol) wurde zu einer Lösung von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2.14 g, 8.88 mmol) in Ethanol (100 mL) gegeben; das Gemisch wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man einen gebrochen weißen Rückstand, der in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (100/50 mL) aufgenommen wurde. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und mit CH_2Cl_2 (2×100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Ausbeute: 0.84 g (97 %), Reinheit $>95\%$ (^1H -NMR); Schmp. $220\text{--}223^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.08$ (s, 2H; arom.), 4.19 (s, 8H; CH_2S); ^{13}C [^1H]-NMR: $\delta = 139.66$, 120.50 (arom.), 37.31 (CH_2S); CPMAS-SS- ^{13}C -NMR (75 MHz): $\delta = 140.6$, 120.7 (arom.), 39.1 (CH_2S); FAB-MS: m/z : 194.2 [M^+]; C,H-Analyse: ber.: C 61.81, H 5.19, gef.: C 61.59, H 5.14.

2: Zu einer Lösung von AgBF_4 (48.3 mg, 0.249 mmol) in MeCN (10 mL) wurde eine Lösung von **1** (48.3 mg, 0.249 mmol) in MeCN (40 mL) gegeben. Nach 12 h Rühren wurde auf ca. 10 mL eingeeengt. Durch Diffusion von Benzol in diese Lösung wurden plättchenförmige, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. C,H-Analyse:^[21] ber.: C 35.70, H 3.42; gef.: C 32.97, H 2.99. – Kristallstrukturanalyse:^[22] $\text{C}_7\text{H}_8\text{Ag}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{F}_2\text{NS}$, $M_r = 235.54$, farblose Plättchen, orthorhombisch, Raumgruppe $I2cm$, $a = 7.6520(2)$, $b = 11.7135(4)$, $c = 20.1711(7)$, $V = 1808.0(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.731 \text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.033$, $R_w = 0.041$ und GOF = 3.14 für 113 Parameter, 1287 Reflexe mit $F_o > 2.5\sigma(F_o)$.

3: In eine gesättigte, filtrierte Lösung von **2** in PhCN ließ man Benzol diffundieren; dabei wurden farblose, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Nadeln erhalten. C,H-Analyse:^[21] ber.: C 48.43, H 3.39; gef.: C 45.82, H 3.15. – Kristallstrukturanalyse:^[22] $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AgBF}_4\text{N}_2\text{S}_2$, $M_r = 595.23$, farblose Nadeln, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 10.1909(5)$, $b = 27.780(1)$, $c = 8.6870(5)$, $\beta = 94.96(1)$, $V = 2450.1(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.600 \text{ g cm}^{-3}$, $R = 0.051$, $R_w = 0.038$ und GOF = 2.11 für 387 Parameter, 4032 Reflexe mit $F_o > 2.5\sigma(F_o)$.

Eingegangen am 24. Oktober 1997 [Z11080]

Stichwörter: Koordinationschemie • Schichtverbindungen • Silber • S-Liganden

- [1] a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727–729; b) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *ibid.* **1995**, 374, 792–795; c) O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *ibid.* **1995**, 378, 703–706; d) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151–1152; e) T. Soma, H. Yuge, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1746–1747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1665–1666; f) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 283–288; g) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12861–12862; h) J. R. Black, N. R. Champness, W. Levason, G. Reid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1277–1278; i) J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobsen, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 923–929; j) A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1005–1006; k) D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *ibid.* **1995**, 1975–1978; l) H. Zhang, X. Wang, B. K. Teo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11813–11821.
- [2] J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, *Inclusion Compounds*, Vols. 1 and 2, Academic Press, New York, **1984**.
- [3] R. T. K. Baker, L. L. Murrell, *Novel Materials in Heterogeneous Catalysis*, ACS Symp. Ser. 437, American Chemical Society, Washington, DC, **1990**.
- [4] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 373–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 359–376.
- [5] a) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10401–10402; b) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127–2129; c) M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7287–7288.
- [6] a) T. Iwamoto, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, 24, 61–132; b) H. Zhao, R. A. Heintz, K. B. Dunbar, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12844–12845; c) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *ibid.* **1995**, 117, 11600–11601.
- [7] Neuere Arbeiten über die Verwendung von Thioethern als Liganden neben Lit. [1 h]: a) J. R. Black, N. R. Champness, W. Levason, G. Reid, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4432–4438; b) *ibid.* **1996**, 35, 1820–1824.
- [8] S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 365–414.
- [9] F. Cavani, F. Triferò, A. Vaccari, *Catal. Today* **1991**, 11, 173–301.
- [10] Für beide Kristallstrukturen wurde der Abstand zwischen zwei Ebenen von Silberionen als Schichtabstand definiert, da sich die Metallionen auf speziellen Lagen befinden.
- [11] Berechnet nach Gleichung (1); dabei ist N die Avogadro-Konstante, a und b spannen eine Außenfläche einer Seite der Elementarzelle auf, n

$$S_i = Nab \times 10^{-18} n M_c^{-1} \quad (1)$$

ist die Zahl dieser exponierten Seiten im Bereich zwischen den Schichten und M_c ist das Formelgewicht der Elementarzelle: G. Alberti, U. Costantino in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Elsevier, New York, **1996**, S. 1–24.

- [12] Berechnet als $n'(abn)^{-1}$ mit n' als Zahl der Ladungen; a , b und n wie in Lit. [11] definiert.
- [13] Zum Vergleich seien typische S_i - und f.c.d.-Werte aufgeführt: für eine $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ -Struktur $965 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $4.1 \times 10^{14} \text{ e cm}^{-2}$ und für einen Seifenton $759 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $4.74 \times 10^{13} \text{ e cm}^{-2}$.^[11]
- [14] a) M. A. Ocelli, H. Robson, *Expanded Clays and Other Microporous Solids*, Academic Press, New York, **1992**; b) A. Clearfield, M. Kuchenmeister in *Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids* (Hrsg.: T. Bein), ACS Symp. Ser. 499, American Chemical Society, Washington, DC, **1992**, S. 128–144.
- [15] Der Abstand zwischen den Schichten entspricht in den Strukturen von **2** und **3** genau der halben Länge einer der kristallographischen Achsen, für **2** der c -Achse und für **3** der b -Achse.
- [16] Bei Verlust des eingebetteten Lösungsmittels und bei Versuchen, PhCN gegen Benzol auszutauschen, wurden die Kristalle trüb und waren nicht mehr für Röntgenstrukturanalysen tauglich.
- [17] Bei **2** wurde zwischen Raumtemperatur und 95°C ein kontinuierlicher Verlust von MeCN festgestellt, doch bei **3** erfolgt die PhCN-Abgabe wie erwartet in zwei Stufen. Der erste, kontinuierliche Verlust zwischen Raumtemperatur und 52°C entspricht dem ungebundenen PhCN, der zweite zwischen 62 und 97°C dem an Ag gebundenen

PhCN. Weder bei DSC- noch bei TG-Messungen an **2** und **3** lassen sich darüber hinaus Veränderungen feststellen bis zum Phasenübergang bei $188 \pm 1^\circ\text{C}$. Alle Werte für Massenveränderungen liegen mit maximalen Abweichungen von 5 % im erwarteten Bereich, wobei allerdings die Desolvatation bei **2** und **3** bei Raumtemperatur eine genaue Bestimmung des Anfangswertes der Masse nicht zuläßt. Die Temperatur von 188°C ist der anderer Ag-Koordinationsanordnungen ähnlich, deren Liganden bessere Donoreigenschaften zugeschrieben werden als denen von Thioethern. Siehe dazu: F.-Q. Liu, T. D. Tilley, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5090–5096.

- [18] S. R. Cooper, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 141–146.
 [19] G. K. H. Shimizu, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, D. D. M. Wayner, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [20] **1** wurde bis jetzt zweimal als Nebenprodukt bei Synthesen beschrieben: a) S. J. Loeb, G. K. H. Shimizu, *Synlett* **1992**, 823–825; b) F. Vögtle, B. Kleiser, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1392–1397.
 [21] Elementaranalysen wurden für **2** und **3** mit Einkristallen schnellstmöglich durchgeführt. Ein Verlust von Solvens-Nitril war aber unvermeidbar, daher fielen die Werte für C und H zu niedrig aus.
 [22] Allgemeines zu den Kristallstrukturanalysen: MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.04 \text{ mm}^{-1}$, $T = -100^\circ\text{C}$, Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, ω -Scan-Modus ($3^\circ < 2\theta < 57.3^\circ$), Lösung der Struktur mit dem NRCVAX-Programmpaket.^[23] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101137“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [23] E. J. Gabe, Y. LePage, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 32, 384–387.

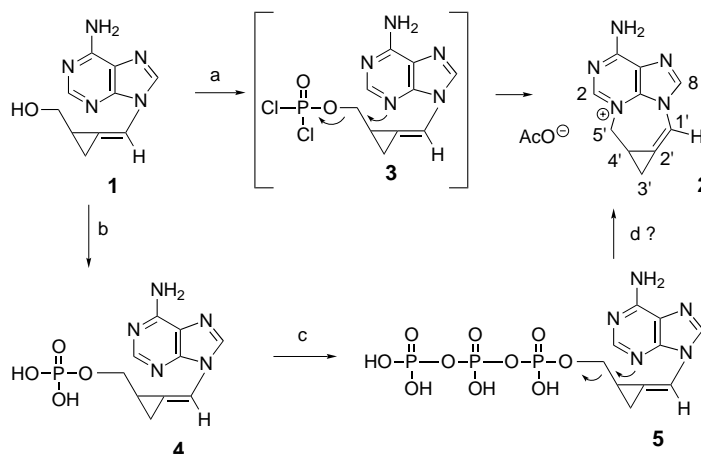
3,5'-Anhydrosynadenol, ein polycyclisches Anhydronucleosid-Analogon**

Yao-Ling Qiu und Jiri Zemlicka*

Kürzlich berichteten wir über neue Nucleosid-Analoga, die eine breitgefächerte antivirale Aktivität aufweisen und eine Methylencyclopropan-Einheit enthalten.^[1,2] Unter diesen Verbindungen hat (Z)-9-[(2-hydroxymethyl)cyclopropylidenmethyl]adenin (Synadenol **1**) eine starke Wirkung^[1] gegen das Cytomegalovirus bei Mensch und Maus (HCMV und MCMV), das Epstein-Barr-Virus (EBV), das menschliche Herpes-Virus 6 (HHV 6), das Hepatitis-B-Virus (HBV) und einen mäßigen Effekt gegen das menschliche Immunschwäche-Virus 1 (HIV-1). Sowohl ^1H -NMR-Spektren als auch die biologische Aktivität deuten darauf hin, daß **1** und verwandte Verbindungen als Nucleosid-Analoga betrachtet werden können. Wie bei den Nucleosiden sind für den Basenteil (Adenin) zwei Konformationen möglich, *anti* und *syn*.^[3] Den ^1H -NMR-Spektren zufolge liegt der Adeninteil von **1** genau wie in

Nucleosiden in Lösung hauptsächlich in der *anti*-Konformation vor.^[1]

Hier berichten wir darüber, daß sich aus der *syn*-Form von **1** das Anhydronucleosid-Analogon **2** bilden kann, was die Analogie zu den Nucleosiden noch weiter verdeutlicht.^[4] Die Umsetzung von **1** mit $\text{POCl}_3/\text{PO}(\text{OMe})_3$ führte geradewegs zur Cyclisierung und lieferte Anhydrosynadenol **2**, das in 87 % Ausbeute als Acetatsalz isoliert wurde (Schema 1).



Schema 1. a) POCl_3 , $\text{PO}(\text{OMe})_3$; b) Dowex 2 (AcO^-); c) intrazelluläre Phosphorylierung über das Diphosphat; d) intrazelluläre Inaktivierung.

Als Zwischenstufe wird dabei das Dichlorphosphat **3** angenommen. Bei den Nucleosiden führt diese Reaktion ausschließlich zur 5'-O-Phosphorylierung, ohne daß sich ein Anhydronucleosid bildet.^[5,6] Die Umsetzung mit Trisimidazolylphosphanoxid^[7] in Pyridin führt ebenfalls zu **2** als einzigem Produkt. Die Cyclisierung verläuft überraschend einfach, wenn man bedenkt, daß Methylencyclopropane wegen der erheblichen Ringspannung als instabil gelten.^[8] Kürzlich durchgeführte ab-initio-Rechnungen^[9] ergaben hingegen, daß die Destabilisierung des Moleküls hauptsächlich bedingt ist durch den mit der Einführung eines trigonalen Zentrums verbundenen Verlust von starken Cyclopropan-C-H-Bindungen. Die Bildung von **2** könnte durch einen entropischen Faktor begünstigt werden (räumliche Nähe der 5'- CH_2 -Gruppe zum Basenteil **1** infolge des starren Methylencyclopropan-Systems) sowie durch den Einbau der Methylencyclopropan-Einheit in ein Mehrfachringssystem.

Die Reaktion von **1** mit weniger reaktiven Phosphorylierungsreagentien, z. B. Chlorphosphoramidaten,^[10] führt übrigens zu 5'-O-phosphorylierten Produkten, ohne daß sich **2** bildet. Des weiteren gibt es Hinweise,^[11] daß durch die intrazelluläre Phosphorylierung von **1** die für die antivirale Aktivität notwendigen Phosphate **4** und **5** entstehen (Schema 1). Wie andere Nucleosid-Analoga ist **1** demnach eine Vorstufe eines entsprechenden Triphosphats (**5**), das am Ende der Phosphorylierungs-Kaskade steht. Anhydrosynadenol **2** fehlen zwei Eigenschaften, die für die biologische Aktivität per se wichtig sind: a) eine 5'-Hydroxygruppe, die phosphoryliert werden kann, und b) die *anti*-Konformation des Basenteils wie in **1**. Die Triphosphat-Gruppe von **5** ist eine bessere Abgangsgruppe als der Monophosphatrest in **4**. Die

[*] Prof. Dr. J. Zemlicka, Dr. Y.-L. Qiu
 Barbara Ann Karmanos Cancer Institute
 Wayne State University School of Medicine
 110 E. Warren Ave., Detroit, MI 48201–1379 (USA)
 Fax: (+1) 313-832-7294
 E-mail: zemlicka@kci.wayne.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert (Förder-Nr. CA32779).