

nucleophile Substitution dieser funktionellen Gruppe in ATP spielt bei einigen Enzym-katalysierten Umwandlungen eine bedeutende Rolle.^[12] Ob eine ähnliche intramolekulare Reaktion (Schema 1) zur Inaktivierung von **5** beiträgt, muß noch geklärt werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** sind die Signale der Cyclopropan-Protonen stark tieffeldverschoben. Die H-5'-Protonen sind nicht äquivalent, wobei ein Proton sehr stark abgeschirmt ist. Modellbetrachtungen nach könnte eine solche Abschirmung in einem *exo*-Konformer^[13] von **2** durch die Doppelbindung des Methylencyclopropan-Systems bedingt sein. Die Bildung von **2** ist ein eindeutiger Beweis dafür, daß **1** (Z)-konfiguriert ist. Diese Konfiguration ist für die antivirale Aktivität von **1** und seinen analogen Verbindungen wichtig.^[1, 2] Darüber hinaus ist **2** eine neuartige polycyclische Verbindung, die eine Methylencyclopropan-Einheit enthält.

Experimentelles

2: Eine Suspension von 100 mg **1** (0.46 mmol) in 16 mL PO(OMe)₃ wurde unter Rühren bei 0 °C mit 86 µL POCl₃ (0.92 mmol) versetzt. Man bewahrte die klare Lösung 19 h bei Raumtemperatur auf und entfernte dann das Lösungsmittel i. Vak. (Badtemperatur < 47 °C). Der sirupartige Rückstand verfestigte sich nach Zugabe von 20 mL THF im Ultraschallbad. Man dekantierte das Lösungsmittel vom hygroskopischen Feststoff ab, wusch diesen mit 5 mL THF und löst ihn dann in 50 mL Wasser. Die wäßrige Phase wurde mit 5 × 20 mL CH₂Cl₂ ausgeschüttelt und anschließend lyophilisiert. Den Rückstand rührte man 0.5 h in 20 mL Wasser mit 7 g Dowex 2 (X-8, 100–200 mesh, Acetat). Nach dem Filtrieren und Lyophilisieren wurden 112 mg **2** erhalten (87%). Schmp. > 300 °C. Papier-Elektrophorese (Whatman-Papier Nr. 1, 0.02 M Na₂HPO₄, pH 7.0, 40 V cm⁻¹, 1 h): Mobilität –1.33 von AMP, identisch mit der von 2',3'-O-Isopropyliden-3,5'-anhydroadenosin.^[14] UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 274$ (16700), 238 nm (14100); (H₂O, pH 7): 272 (16400), 240 nm (13400); ¹H-NMR (D₂O): $\delta = 8.47, 8.37$ (2 s, je 1 H; 2-H und 8-H), 7.47 (s, 1 H; 1'-H), 5.05, 3.60 (2 dd, je 1 H; 5'-H), 2.50 (dd, 1 H; 3'-H), 2.38–2.50, 1.82 (m und dd, je 1 H; 3'- und 4'-H); ¹³C-NMR: $\delta = 181.05$ (CO), 157.16, 148.88, 141.86, 138.74, 124.30, 120.22, 115.22 (Adenin, C-1' und C-2'), 58.05 (C-5'), 23.16 (CH₃), 15.89 (C-4'), 14.24 (C-3'); Fast-atom-bombardment-(FAB)-MS (Thioglycerin): *m/z* (%): 308 (100) [M+H – AcOH + Thioglycerin], 260 (22) [M+H], 200 (41) [M+H – AcOH], 136 (59.5) [Adenin+H]; zufriedenstellende C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 11. November 1997 [Z11146]

Stichwörter: Cyclisierungen • Kleinringssysteme • Nucleosid-Analoga • Virostatica

- [1] Y.-L. Qiu, M. B. Ksebati, R. G. Ptak, B. Y. Fan, J. M. Breitenbach, J.-S. Lin, Y.-C. Cheng, E. R. Kern, J. C. Drach, J. Zemlicka, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 10–23.
- [2] Y.-L. Qiu, M. B. Ksebati, R. G. Ptak, J. M. Breitenbach, J.-S. Lin, Y.-C. Cheng, E. R. Kern, J. C. Drach, J. Zemlicka, *Antiviral Chem. Chemother.*, im Druck.
- [3] Zur Definition der *anti/syn*-Konformation von Nucleosiden siehe: W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, **1984**, S. 21–23. Gemäß dieser Nomenklatur steht in der *anti*-Konformation von **1** 8-H und in der *syn*-Konformation N-3 des Adeninteils der CH₂OH-Gruppe gegenüber.
- [4] J. G. Moffatt in *Nucleoside Analogues: Chemistry, Biology and Medical Applications* (Hrsg.: R. T. Walker, E. De Clercq, F. Eckstein), Plenum, New York, **1979**, S. 71–164.
- [5] M. Yoshikawa, T. Kato, T. Takenishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 3505–3508.
- [6] K. H. Scheit, *Nucleotide Analogues: Synthesis and Biological Function*, Wiley, New York, **1980**; S. 196–210.

- [7] K. H. Scheit, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2998–3001.
- [8] K. B. Wiberg in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, (Hrsg.: Z. Rappoport), Teil 1, Wiley, New York, **1987**, S. 1–26.
- [9] W. T. G. Johnson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5930–5933.
- [10] Y.-L. Qiu, R. G. Ptak, J. M. Breitenbach, J.-S. Lin, Y.-C. Cheng, J. C. Drach, E. R. Kern, J. Zemlicka, *Antiviral Chem. Chemother.*, eingereicht.
- [11] J. C. Drach, B. Y. Fan, R. G. Ptak, J. M. Breitenbach, K. Z. Borysko, Y.-L. Qiu, J. Zemlicka, *Antiviral Res.* **1997**, *34*, A83.
- [12] C. Walsh, *Enzymatic Reaction Mechanisms*, Freeman, San Francisco, **1979**, S. 851–852.
- [13] Zur Definition der *endo/exo*-Konformationen der Purin-Anhydronucleoside siehe: M. Ikebara, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *2*, 47–53.
- [14] V. M. Clark, A. R. Todd, J. Zussman, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2952–2958.

Perchloropolysilan: Kristallstruktur, Festkörper-²⁹Si-NMR-Spektroskopie und Reaktionen**

Julian R. Koe,* Douglas R. Powell, Jarrod J. Buffy, Shuzi Hayase und Robert West

Wir konnten von der hellgelben, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung Perchloropolysilan [SiCl₂]_n **1** Einkristalle herstellen und diese röntgenstrukturanalytisch charakterisieren. Dies ist das erste Beispiel einer Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall eines Polysilans. Wir berichten hier zudem über die ²⁹Si-NMR-Daten dieser Verbindung.^[1]

Seit den Arbeiten von Schwarz^[2a,b] über höhere Siliciumhalogenide (die als viskose Flüssigkeiten oder glasartige Feststoffe beschrieben wurden) gab es nur wenige Berichte auf diesem Gebiet, abgesehen von Diskussionen^[2c, 3, 4] über kleine cyclische Verbindungen [SiCl₂]_n mit *n* = 4, 5 und 6.

Im Rahmen unserer Untersuchungen^[5] an cyclischen und linearen Polysilanen sublimierten wir Si₄Cl₈^[2c] und erhielten durch Kondensation am Kühlfinger (–10 °C) Kristalle von **1** in ca. 27% Ausbeute. Dieses Phänomen wurde anscheinend bei früher durchgeführten Reinigungen von Si₄Cl₈ durch Sublimation nicht beobachtet.^[2c] Wir postulieren, daß durch Ringöffnung von Si₄Cl₈ während der Sublimation Diradikale entstehen, die durch Radikalrekombination das beobachtete lineare Perchloropolysilan **1** bilden könnten.

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** wurde bei –140 °C mit einem CCD-Flächendetektor durchgeführt, der eine rasche Analyse ermöglichte (ca. 12 Stunden). Dies ist wegen der hohen Empfindlichkeit von **1** gegenüber Feuchtigkeit wichtig (es waren viele Versuche nötig, um einen geeigneten Einkristall zu erhalten). Der Endwert für *R* (18%) ist hoch und

[*] Dr. J. R. Koe, Dr. D. R. Powell, J. J. Buffy, Prof. R. West
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)
Fax: (+1) 608-262-6143
E-mail: koe@chem.wisc.edu

Dr. S. Hayase
Toshiba Corporation Research and Development Center

[**] Diese Arbeit wurde vom US Office of Naval Research gefördert. Wir danken der NSF für finanzielle Mittel für das Röntgendiffraktometer und die NMR-Spektrometer.

belegt die geringe Qualität des Kristalls, gemessen an kristallographischen Standards. Diese schlechte Kristallinität, von der wir annehmen, daß sie auf der teilweisen Hydrolyse unterschiedlich langen Ketten und der Anwesenheit von Endgruppen beruht, äußert sich in Signalbreiten von drei bis acht Grad. Derartige Signale hätten auf einem Routinegerät mit Punkt detektoren nicht vermessen werden können und erforderten daher einen Flächendetektor zur Aufnahme der Intensitätswerte. Durch Verfeinerung konnte trotzdem eine chemisch sinnvolle Strukturlösung erhalten werden, die die in Abbildung 1 gezeigte Atomanordnung ergab.^[6]

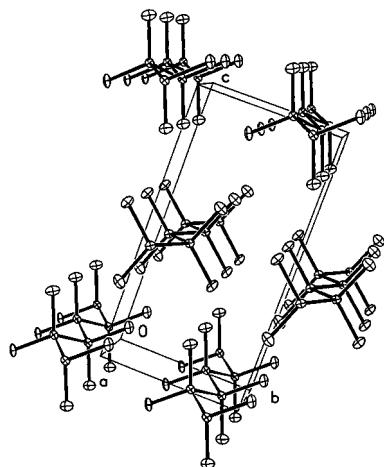


Abb. 1. Elementarzelle und Molekülstruktur von $[SiCl_2]_n$, **1** im Kristall (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si(1)-Cl(1) 2.120(9), Si(1)-Cl(2) 2.088(9), Si(1)-Si(1)^a 2.414(8), Si(1)-Si(1)^b 2.414(7), Si(1)^c-Si(1)-Si(1)^b 114.4(6), Cl(1)-Si(1)-Cl(2) 111.0(4). Die mit *a* und *b* gekennzeichneten äquivalenten Zentren werden durch die Symmetrieroberungen $x - 0.5$, $-y + 0.5$, $-z + 1$ bzw. $x + 0.5$, $-y + 0.5$, $-z + 1$ erzeugt.

Das Polysilan **1** besteht aus parallel ausgerichteten all-trans-Ketten von $SiCl_2$ -Wiederholungseinheiten. Interessanterweise ist die Si-Si-Bindung mit 2.414(8) Å ungewöhnlich lang (typischer Wert: 2.34 Å), länger sogar als in der gespannten Ausgangsverbindung Si_4Cl_8 (2.372(2) Å).^[5] Die Si-Si-Si- und Cl-Si-Cl-Winkel (114.4(6) bzw. 111.0(4) $^\circ$) sind etwas größer als der ideale Tetraederwinkel.

Das Polymer ist in allen getesteten Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Trotzdem ist es reaktiv, und die Chloratome können durch Nucleophile substituiert werden. In Gegenwart von überschüssigem 2-Propanol entsteht Perisopropoxypolysilan **2**^[7] als weißes Pulver. Die Größenausschlußchromatographie ergab für **2** einen Polymerisationsgrad von etwa 35. Dieser Wert diente auch zur Abschätzung des ungefähren Polymerisationsgrades von **1**, woraus sich ein mittleres Molekulargewicht von etwa 3500 für **1** ergibt. Wurde **1** feuchter Luft ausgesetzt, so entwickelte sich Chlorwasserstoff und die Farbe

des Feststoffs änderte sich von Cremeweiß in ein leuchtendes Gelb. Die infrarotspektroskopische Analyse ergab sowohl Hinweise auf Si-OH- (3400 cm^{-1}) als auch auf Si-O-Si-Einheiten (1016 cm^{-1}). Nach weiteren 24 Stunden Reaktionszeit wurde ein schwach gelb gefärbtes Material erhalten, dessen analytische Daten einen Rückgang der Si-OH-Absorption und eine Vergrößerung des Si-O-Si-Signals zeigten. Dies spricht dafür, daß am Anfang ein (leuchtend gelbes) teilweise Hydroxy-substituiertes Polysilan entsteht, das dann langsam zu einem (hellgelben) Polysiloxy-verknüpften Polysilan vernetzt wird. **1** reagierte auch mit Dialkylaminen und Amidsalzen, wobei niedermolekulare Peraminopolysilane gebildet wurden.

Es ist offensichtlich, daß **1** ein wertvoller Synthesebaustein für die Herstellung neuartiger Polysilane ist, die mit den bislang bekannten Methoden nicht zugänglich sind. Weitere Arbeiten zur Aufklärung des Bildungsmechanismus und zur Chemie dieser einzigartigen Verbindung sind im Gange.

Eingegangen am 6. Oktober 1997 [Z 11002]

Stichwörter: Chlor • Perchlorpolysilan • Polymere • Polysilan • Silicium

- [1] Festkörper-MAS- ^{29}Si -NMR (59.591 MHz): $\delta = -3.9$; Signalhalbwertsbreite 350 Hz.
- [2] a) R. Schwarz, H. Meckbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 232, 241; b) R. Schwarz, A. Koster, *ibid.* **1952**, 270, 2; c) E. Hengge, D. Kovar, *ibid.* **1979**, 458, 163.
- [3] K. Hassler, E. Hengge, D. Kovar, *J. Mol. Struct.* **1980**, 66, 25; E. Hengge, H. G. Schuster, W. Peter, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, C45; H. Stuger, E. Hengge, *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, 873; H. Stuger, R. Janoschek, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1992**, 68, 129.
- [4] K. Utvary, E. Hengge, *Monatsh. Chem.* **1979**, 110, 1295.
- [5] J. R. Koe, D. R. Powell, J. J. Buffry, R. West, *Polyhedron* **1998**, im Druck.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**: $(Cl_2Si)_n$: $M = 98.99$, orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 4.0569(10)$, $b = 6.783(2)$, $c = 13.346(3)$ Å; $V = 367.3(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_c = 1.790 \text{ g cm}^{-3}$; Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å; Absorptionskoeffizient = 1.814 mm $^{-1}$; $F(000) = 192$; $T = 133(2)$ K; hellgelbe transparente Prismen; Kristallabmessungen: $0.48 \times 0.32 \times 0.18$ mm; Siemens P4/CCD Diffraktometer, Graphit-Monochromator ($\lambda = 0.71073$ Å) (Bereich $3.05 \leq \theta \leq 24.99^\circ$; $-5 \leq h \leq 4$, $-3 \leq k \leq 8$, $-13 \leq l \leq 16$), 1540 Reflexe, davon 646 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0823$), 602 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]. Strukturlösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für F^2 (SHELXTL V. 5, 1994). Neutralatomstreufaktoren wurden aus Lit.^[8] übernommen. $R_1 = 0.1859$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.4148$ (alle Daten); $GOF(F^2) = 1.303$, Flack = 0(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-59448 angefordert werden.
- [7] Analytische Daten für **2**: UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 288$ nm (s); ^1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.40$ (6H), 4.76 (1H); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 26.12, 70.93; ^{29}Si -NMR (59.594 MHz, $CDCl_3$): -11.2. Alle Signale in den NMR-Spektren waren verbreitert.
- [8] *International Tables for Crystallography, Bd. C*, Kluwer, Boston, **1995**, Tabellen 6.1.1.4, 4.2.6.8 und 4.2.4.2.