

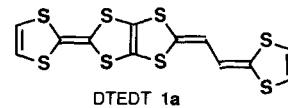
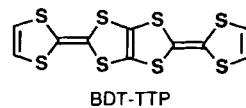
$\beta = 103.71(3)^\circ$, $V = 2590.8(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.686 \text{ mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$, ω -Scan, $T = 298 \text{ K}$, 4731 gemessene Reflexe, 4552 unabhängig, 3129 Reflexe mit $I_{\text{net}} > 3.0 \sigma(I_{\text{net}})$, $\mu = 0.55 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission = 0.735 und 0.999, $R(F) = 0.057$, $R_w = 0.052$, $\text{GoF} = 4.31$, Zahl der Parameter = 356. Nach einer anisotropen Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome wurden verbrückende und Methylen-Wasserstoffatome in berechnete Positionen eingesetzt ($D_{\text{C-H}} = 1.00 \text{ \AA}$ bzw. 1.08 \AA). Methylwasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert. Entsprechend den Atomen, an die sie gebunden sind, wurden allen Wasserstoffatomen Temperaturfaktoren zugeordnet, die nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert wurden. Alle kristallographischen Berechnungen wurden mit der PC-Version des NRCVAX-Programmpakets durchgeführt, das auf einem IBM-kompatiblen 80486-Computer implementiert war: E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 384 [10].

- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 10 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] R. T. Baker, D. W. Owenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399.
- [12] W. K. Kot, N. M. Edelstein, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1339.
- [13] P. C. Wailes, H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 405.
- [14] a) V. J. Robinson, A. D. Bain, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 865; b) A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **1986**, *67*, 565.
- [15] Daten zur Strukturanalyse von **5**: $1.5 \text{ C}_6\text{H}_6$; $C_{44}\text{H}_{33}\text{F}_{20}\text{B}_2\text{Zr}$, $0.15 \times 0.30 \times 0.50 \text{ mm}$, Triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 14.8025(8)$, $b = 14.9622(7)$, $c = 9.8708(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 93.972(8)$, $\beta = 108.340(7)$, $\gamma = 94.416(8)^\circ$, $V = 2058.8(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.685 \text{ mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, ω -Scan, $T = 294^\circ\text{K}$, 9839 gemessene Reflexe, 9467 unabhängig, 3885 Reflexe mit $I_{\text{net}} > 3.0 \sigma(I_{\text{net}})$, $\mu = 3.91 \text{ cm}^{-1}$, min./max. Transmission = 0.9023 und 1.0000, $R(F) = 0.039$, $R_w = 0.032$, $\text{GoF} = 1.60$, Zahl der Parameter = 620. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst und mit der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate bei voller Matrix verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen, die B-H- und die Methylenwasserstoffatome mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. Die übrigen Wasserstoffatome wurden mit den Vorgaben $\text{C-H} = 0.98 \text{ \AA}$ und $\text{B(H)} = 1.2 \text{ B}$ (gebundenes Atom) in berechneten Positionen fixiert. Alle Berechnungen wurden auf einer Silicon-Graphics-Indigo-Workstation mit dem teXscan Crystal Structure Analysis Package durchgeführt: Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, USA, 1992.
- [16] a) W. E. Hunter, D. C. Hrcic, R. Vann Bynum, R. A. Pentilla, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, *2*, 750; b) R. F. Jordan, C. S. Bajur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410.
- [17] Die MM2-Minimierung von $\text{CH}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ ergab einen B-C-B-Winkel von ca. 122° .
- [18] Typische L-Zr-L Werte für Zr^{IV} -Metallocene liegen bei ca. 95° : D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, P. I. Riley in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**, S. 551.
- [19] J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 135.
- [20] a) D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Organometallics* **1994**, *13*, 4267; b) R. J. Morris, G. S. Girolami, *ibid.* **1989**, *8*, 1478; c) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *ibid.* **1991**, *10*, 134.
- [21] Eine breite CH_2 -Resonanzsignal bei $\delta \approx 3.1$ ist in Einklang mit der Anwesenheit von freiem Boran $\text{CH}_2[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$, das bei diesen Reaktionen entstehen muß.
- [22] L. Jia, X. Yang, C. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1994**, *13*, 3755.

(DTEDT)[Au(CN)₂]_{0.4}: ein organischer Supraleiter mit neuartigem π -Elektronengerüst – vinyloges, anelliertes Tetraphiafulvalen**

Yohji Misaki*, Natsuko Higuchi, Hideki Fujiwara, Tokio Yamabe*, Takehiko Mori*, Hatsumi Mori* und Shoji Tanaka

Sehr gut leitende und supraleitende organische Feststoffe haben in der Organischen und der Physikalischen Chemie sowie in der Festkörperphysik viel Aufmerksamkeit erregt^[1]. Um den metallischen Zustand auch bei sehr niedrigen Temperaturen zu stabilisieren und darüber hinaus einen Übergang zur Supraleitung zu erreichen, wird die Bildung einer Struktur mit zweidimensionalem (2D) Elektronensystem als brauchbarste Strategie angesehen. Dazu werden üblicherweise mit überkappten Dichalkogengruppen substituierte Tetraphiafulvalene (TTF), wie Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen (BEDT-TTF) verwendet^[1, 2]. Allerdings neigt auch 2,5-Bis(1,3-dithiol-2-yliden)-1,3,4,6-tetrathiapentalen (BDT-TTP)^[3], ein TTF-„Dimer“, ohne solche Substituenten dazu, 2D-Metalle zu bilden, wie unsere Untersuchungen ergaben^[4]. Das ausgedehnte π -Elektronensystem von BDT-TTP wird durch anellierte TTF-Donoren gebildet. Diese finden derzeit große Beachtung, da sie als neuartige Donoren für organische Supraleiter von erheblichem Interesse sind^[5, 6]. Wir beschreiben hier die Synthese des ersten vinylogen BDT-TTPs, 2-(1,3-Dithiol-2-yliden)-5-(2-ethanediyliden-1,3-dithiol)-1,3,4,6-tetrathiapentalen (DTEDT) **1a**, das ein 2,2'-Ethandiylidenbis(1,3-dithiol) **2**^[6] enthält. Das Radikalkation des Donors **1a** bildet ein supraleitendes $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -Salz und viele metallische Salze, die bis zur Temperatur von flüssigem Helium herab stabil sind.



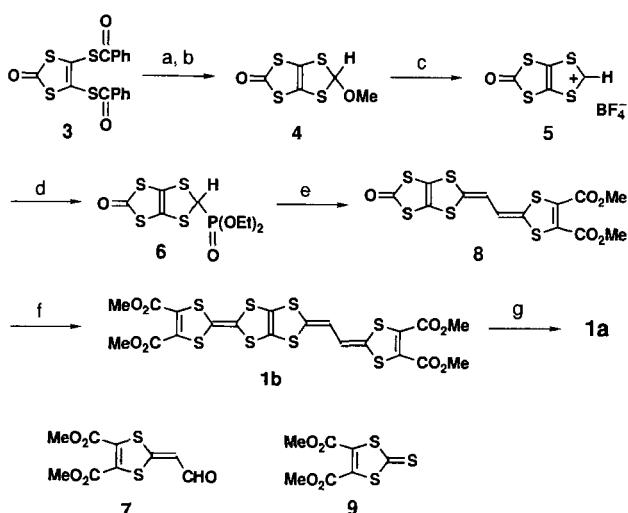
Zur Synthese von DTEDT (Schema 1) wurde das 1,3-Dithiol-2-on **3** mit Natriummethanolat und α, α -Dichlormethylmethylether zum Tetrathiopentalen **4** umgesetzt. Bei dieser Eintopfreaktion wurde Aceton als Lösungsmittel verwendet, da α, α -Dichlormethylmethylether mit den sonst üblichen Lösungsmitteln, z. B. Methanol, reagiert. Die Reaktion von **4** mit wässriger Tetrafluoroborsäure lieferte das entsprechende 1,3-Dithioliumsalz **5**, das mit Triethylphosphit in Gegenwart von Natriumiodid zum Phosphonat **6** umgesetzt wurde. Diese Verbindung reagiert mit dem 2-Formylmethyliden-1,3-dithiol **7**^[6a] in Gegenwart von Lithiumdiisopropylamid zu **8**. Die Kupplung von **8** mit dem

[*] Dr. Y. Misaki, Prof. Dr. T. Yamabe, N. Higuchi, H. Fujiwara
Division of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering
Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606-01 (Japan)
Telefax: Int. + 81/75/751-7279

Dr. T. Mori
Department of Organic and Polymeric Materials, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology
O-okayama, Tokyo 152 (Japan)
Telefax: Int. + 81/3/5734-2876

Dr. H. Mori, Dr. S. Tanaka
International Superconductivity Technology Center
Shinonome, Tokyo 135 (Japan)
Telefax: Int. + 81/3/536-5717

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert („Molecular Conductors“, Grant 06243215).



Schema 1. a) NaOMe (2 Äquiv.), Aceton, Raumtemperatur, 30 min; b) Cl_2CHOMe (2 Äquiv.), 30 min (59%); c) 42proz. wäbrige HBF_4 (2 Äquiv.), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ac}_2\text{O}$ (4/1), 0 °C, 30 min (92%); d) $\text{P}(\text{OEt})_3$ (2 Äquiv.), NaI (2 Äquiv.), Aceton, Raumtemperatur, 12 h (83%); e) LDA (1 Äquiv.), 7 (1 Äquiv.), THF, -78 °C, 20 min (57%); f) 9 (2 Äquiv.), $\text{P}(\text{OMe})_3$ (100 Äquiv.), Toluol, 110 °C, 2 h (76%); g) $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20 Äquiv.), HMPA, 90 °C, 1 h, 130 °C, 30 min (88%).

1,3-Dithiol-2-thion **9** lieferte mit einem großen Überschuß Trimethylphosphit das Tetrakis(methoxycarbonyl)-substituierte DTEDT, **1b**. Das Zielmoleköl **1a** wurde durch Erhitzen von **1b** mit $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Überschuß in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) erhalten. DTEDT bildet stabile, gelb-orangefarbene Mikrokristalle^[7], die in organischen Lösungsmitteln weniger löslich sind als BEDT-TTF und BDT-TTP.

Die Cyclovoltammogramme von **1a** und **1b** zeigen jeweils vier Peakpaare für Einelektronenredoxreaktionen. Für **1a** liegen sie bei +0.37, +0.50, +0.81 sowie +1.05 V und für **1b** bei +0.56, +0.70, +1.07 sowie +1.30 V (vs. gesättigte Kalomelektrode (SCE) in PhCN bei 25 °C). Der E_1 -Wert von **1a** ist um 0.07 V niedriger als der unter den gleichen Bedingungen gemessene Wert von BDT-TTP (+0.44 V)^[3b]. Allerdings liegt er im Vergleich zu dem von **2** (+0.29 V) um 0.08 V höher und ist ähnlich groß wie der von TTF (+0.35 V). Demnach nimmt die Donorstärke – wie bei BDT-TTP – trotz Erweiterung der π -Konjugation ab. Der Wert für $E_2 - E_1$ von **1a** (0.13 V) ist kleiner als die Werte von BDT-TTP (0.18 V), TTF (0.42 V) und **2** (0.20 V). Dies deutet auf eine Abnahme der On-site-Coulomb-Abstoßung im Dikation infolge der Delokalisierung der positiven Ladungen über das gesamte, ausgedehntere π -Elektronensystem hin.

MNDO-Molekölorbitalrechnungen an DTEDT ergaben, daß die Phase der Schwefelatome des endständigen, vinylogen 1,3-

Dithiols im höchsten besetzten Molekölorbital (HOMO) gegenüber der der anderen Schwefelatome umgekehrt ist (Abb. 1)^[8]. Mit diesem Ergebnis und einer gebogenen planaren Struktur von DTEDT läßt sich ei-

ne transversale Wechselwirkung in den Charge-Transfer-Salzen voraussagen, die sowohl sterisch als auch elektronisch weniger wirksam ist als bei bandförmigem BDT-TTP, in dem alle Schwefelatome die gleiche Phase aufweisen^[9].

Durch elektrochemische Oxidation bei konstantem Strom (0.3–1 $\mu\text{A cm}^{-2}$) wurde das Radikalkation von DTEDT herge-

stellt (Chlorbenzol oder 1,1,2-Trichlorethan, 50 °C), das mit den Anionen von Tetra-*n*-butylammoniumverbindungen entsprechende Salze bildet. Das I_3 -Salz wurde durch die Diffusionsmethode mit $n\text{Bu}_4\text{NI}_3$ in Chlorbenzol erhalten. Die elektrischen Eigenschaften der so hergestellten Salze wurden mit der Vierpunktmetode an Einkristallen gemessen (Tabelle 1). Überra-

Tabelle 1. Zusammensetzung und elektrische Leitfähigkeit σ von (DTEDT) A_x .

Anion A	x [a]	$\sigma [\text{S cm}^{-1}]$ [b]	Verhalten
ClO_4	0.67(Cl)	830	metallisch [c]
BF_4	–[d]	540	metallisch [c]
ReO_4	0.39(Re)	900	metallisch ≥ 1.4 K
GaCl_4	0.48(Ga)	50	metallisch ≥ 1.4 K
PF_6	0.39(P)	170	metallisch ≥ 4.2 K
AsF_6	0.54(As)	90	metallisch ≥ 1.4 K
SbF_6	0.57(Sb), 0.33[e]	80	metallisch ≥ 1.4 K
I_3	0.34(I)	670	metallisch ≥ 1.4 K
$[\text{Au}(\text{CN})_2]$	0.39(Au), 0.4[e]	15	$T_c = 4$ K [f]

[a] Bestimmt durch Energiedispersionspektroskopie (EDS) aus dem Verhältnis von Schwefel zu den in Klammern angegebenen Elementen. [b] Bei Raumtemperatur, gemessen mit der Vierpunktmetode an einem Einkristall. [c] Bei tiefen Temperaturen steigt der Widerstand geringfügig, die Verbindung ist aber bis 1.4 K herab im wesentlichen metallisch. [d] Die Gehalte an leichten Elementen, wie B und F, wurden durch EDS nicht verlässlich ermittelt. [e] Durch Kristallstrukturanalyse ermittelt. [f] T_c bezeichnet die kritische Temperatur des Übergangs zur Supraleitung.

schenderweise sind die meisten der bisher erhaltenen Salze unabhängig von den Anionen bis zu tiefer Temperatur (1.4–4.2 K) herab metallisch leitfähig. Abbildung 2 zeigt die Leitfähigkeit des $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -Salzes in Abhängigkeit von der Temperatur. Der plötzliche Abfall des Widerstandes bei 4 K ist charakteristisch

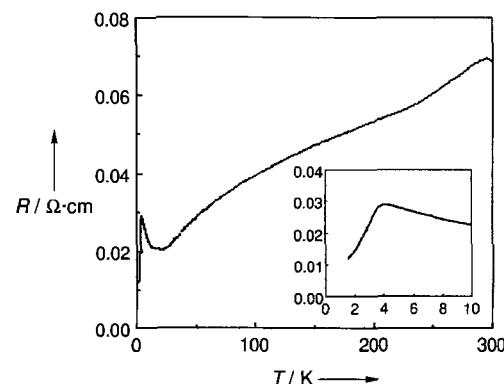


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von (DTEDT) $[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0.4}$. Der Einschub zeigt den Widerstand im Bereich 1.4–10 K.

für den Übergang zur Supraleitung. Allerdings ist der Widerstand auch bei 2 K größer als Null. Dies ist wahrscheinlich auf nichtsupraleitende Domänen im Kristall zurückzuführen. Die Supraleitfähigkeit wurde durch Messung der magnetischen Suszeptibilität mit einem SQUID-Suszeptometer bestätigt (SQUID = Superconducting Quantum Interference Device; Abb. 3): Die diamagnetische Abschirmung bei 2 K beträgt 10% des Wertes bei einem rein diamagnetischen System, was auf Supraleitfähigkeit im Volumen schließen läßt. Sowohl bei Abkühlung ohne (zero-field cooled, ZFC) als auch im Magnetfeld (field cooled, FC) beginnt die Suszeptibilität bei 4 K abzunehmen. Dies stimmt mit der Übergangstemperatur aus den Widerstandsmessungen überein.

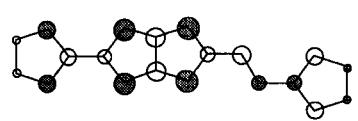


Abb. 1. Darstellung des höchsten besetzten Molekölorbitals (HOMO) von DTEDT **1a**.

ne transversale Wechselwirkung in den Charge-Transfer-Salzen voraussagen, die sowohl sterisch als auch elektronisch weniger wirksam ist als bei bandförmigem BDT-TTP, in dem alle Schwefelatome die gleiche Phase aufweisen^[9].

Durch elektrochemische Oxidation bei konstantem Strom (0.3–1 $\mu\text{A cm}^{-2}$) wurde das Radikalkation von DTEDT herge-

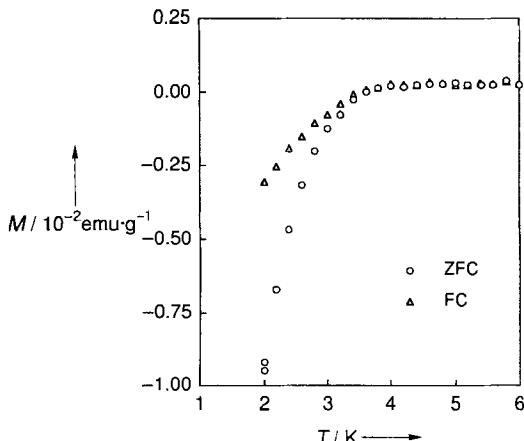


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei einem angelegten Magnetfeld von 2 mT.

Die Kristallstruktur des $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -Salzes wurde durch Röntgenbeugung ermittelt^[10]. Die Donoren sind in leitfähigen Schichten parallel zur a, c -Ebene angeordnet (Abb. 4) und in Kopf-Kopf-Anordnung gestapelt; die Überlappung ist vom

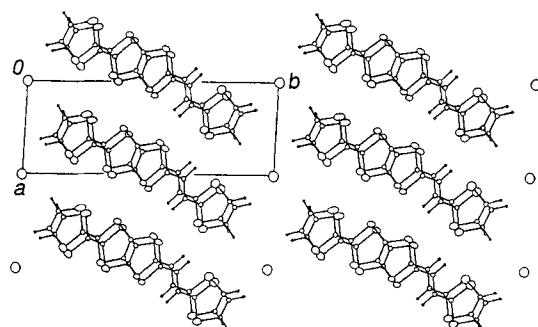


Abb. 4. Struktur von (DTEDT) $[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0.4}$ im Kristall. Projektion auf die a, b -Ebene.

Ring-über-Bindung-Typ (Abb. 5). Da das vorliegende Salz in Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert und sich nur ein DTEDT-Molekül in der Elementarzelle befindet, sind die Donoren so angeordnet, daß die Stapel- und die transversale Richtung parallel sind. Wegen der gebogenen planaren Struktur von DTEDT und der Umkehrung der Phasen der Schwefelatome im HO-MO am endständigen, vinylogen 1,3-Dithiol im Vergleich zu denen der anderen Schwefelatome führt diese parallele Anordnung zu aus-



Abb. 5. Überlappung der Donormoleküle in (DTEDT) $[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0.4}$. Projektion auf die Molekülebene.

geprägten sterischen und elektronischen intermolekularen Wechselwirkungen. Die Besetzungsanalyse ergab, daß das Verhältnis von DTEDT zu $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 1:0.4 beträgt. Das lineare Anion $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ist entlang der c -Achse angeordnet und liegt in jeder Elementarzelle mit einer Besetzung von 80% vor. Dies ist in Einklang mit dem Ergebnis der Energiedispersionspektroskopie (Donor:Acceptor = 1:0.39). Die Anordnung der Donoren ähnelt der in β -(BEDT-TTF) $_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}_3$, IBr_2 , $[\text{AuI}_2]$ etc.; Abb. 6)^[2]. Allerdings bilden die Donoren in (DTEDT) $[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0.4}$ Stapel mit gleichen Abständen zwischen den Donoren, während sie in β -BEDT-TTF-Salzen als Dimere

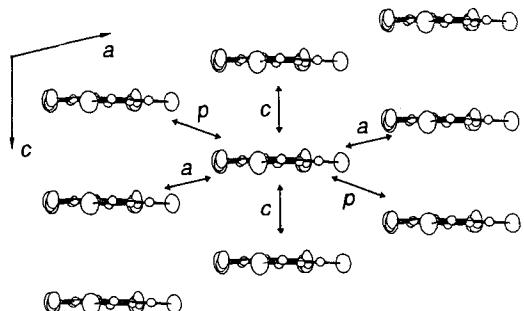


Abb. 6. Donor-Schichtstruktur von (DTEDT) $[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0.4}$.

vorliegen. Der Abstand zwischen den Ebenen der Donoren beträgt 3.51 Å. Solch eine β -Typ-Anordnung mit gleichmäßigen Abständen zwischen den Donoren liegt auch bei (BDT-TTP) $_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4$, SbF_6)^[4] und (DTEDT) $_{3.5}\text{SbF}_6$ ^[11] vor. Die Tatsache, daß die Donoren sowohl im SbF_6 - als auch im $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ -Salz, d. h. unabhängig von den Anionen, isostrukturrell zweidimensional angeordnet sind, zeigt, daß DTEDT trotz seiner unsymmetrischen und gebogenen planaren Struktur stark dazu neigt, eine zweidimensionale Anordnung zu bilden.

Abbildung 7 zeigt die durch die Tight-binding-Methode berechnete Bandstruktur. Die relativ starke Überlappung innerhalb des Stapels (Überlappungsintegral $c = -18.3 \times 10^{-3}$) entspricht einer großen Bandbreite von 0.9 eV. Die Überlappung

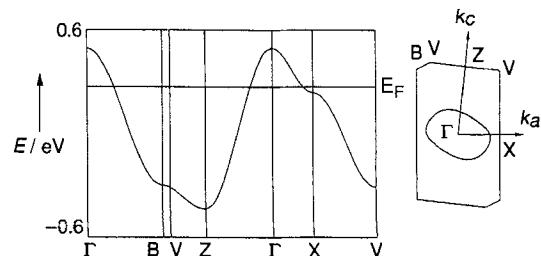


Abb. 7. Energiebandstruktur und Fermi-Oberfläche von (DTEDT) $[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0.4}$. Die intermolekularen Überlappungsintegrale sind $a = -1.5 \times 10^{-3}$, $c = -18.3 \times 10^{-3}$, $p = -5.0 \times 10^{-3}$ (siehe auch Abb. 6). E_F = Fermi-Energie.

zwischen den Stapeln beträgt etwa ein Drittel der Wechselwirkung innerhalb des Stapels. Solch eine vergleichsweise große Wechselwirkung zwischen den Stapeln führt zu einer geschlossenen Fermi-Oberfläche, wobei der eindimensionale Charakter in Stapelrichtung allerdings überwiegt.

DTEDT ist die erste vinyloge Verbindung mit einem neuartigen π -Elektronengerüst, die als Komponente für organische Supraleiter geeignet ist. Allerdings ist die Rolle der vinylogen TTF-Einheit noch nicht vollständig geklärt; weitere Untersuchungen dazu werden derzeit durchgeführt.

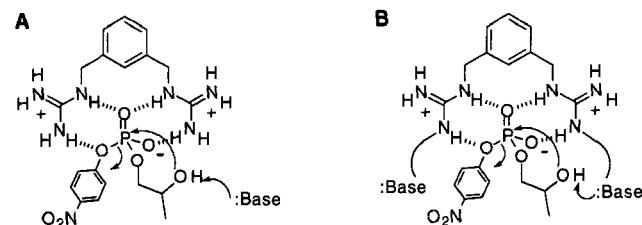
eingegangen am 27. Januar,
veränderte Fassung am 8. März 1995 [Z 7669/7670]

Stichworte: Organische Leiter · Supraleiter · Tetrathiafulvalene

- [1] a) Proc. ICSM'92 (Göteborg), *Synth. Meth.* **1993**, 55–57; b) *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors* (Hrsg.: G. Saito, S. Kagoshima), Springer, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [2] a) J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors*, Prentice Hall, New Jersey, 1992; b) T. Ishiguro, K. Yamaji, *Organic Superconductors*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [3] a) Y. Misaki, H. Nishikawa, K. Kawakami, S. Koyanagi, T. Yamabe, M. Shiro, *Chem. Lett.* **1992**, 2321; b) Y. Misaki, T. Matsui, K. Kawakami, H. Nishikawa, T. Yamabe, M. Shiro, *ibid.* **1993**, 1337; c) Y. Misaki, K. Kawakami, T. Matsui,

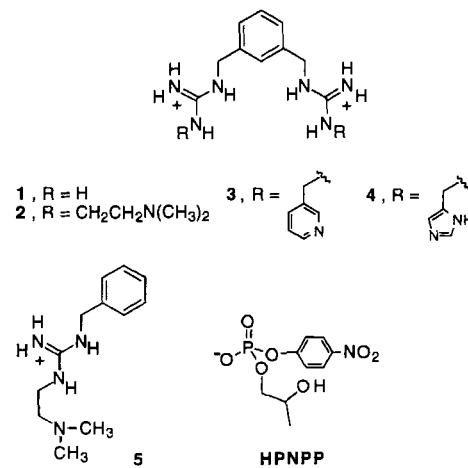
- T. Yamabe, M. Shiro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 459; T. Mori, Y. Misaki, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994, 67, 3187, zit. Lit.
- [4] a) Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Chem. Lett.* 1994, 1653; b) T. Mori, Y. Misaki, H. Fujiwara, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994, 67, 2685.
- [5] Siehe beispielsweise: a) Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1052; b) K. Takahashi, T. Nihira, K. Tomitani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 1617; c) T. K. Hansen, M. V. Lakshminathan, M. P. Cava, R. E. Niziuski-Mann, F. Jensen, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5035; d) A. S. Benahmed-Gasmi, P. Frère, B. Garrigues, A. Gorgues, M. Jubault, R. Carlier, F. Texier, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 6457; e) A. Belyasmine, P. Frère, A. Gorgues, M. Jubault, G. Duguay, P. Hudhomme, *ibid.* 1993, 34, 4005.
- [6] Siehe beispielsweise: a) Z. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 3469; b) T. Sugimoto, H. Awaji, I. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kawase, S. Yoneda, Z. Yoshida, T. Kobayashi, H. Anzai, *Chem. Mater.* 1989, 1, 535; c) V. Y. Khodorkovskii, L. N. Veselova, O. Y. Neiland, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1990, 130; d) A. J. Moore, M. R. Bryce, D. J. Ando, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 320; e) T. K. Hansen, M. V. Lakshminathan, M. P. Cava, R. M. Metzger, J. Becher, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 2720; f) A. J. Moore, M. R. Bryce, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 1373; g) M. Sallé, A. J. Moore, M. R. Bryce, M. Jubault, *ibid.* 1993, 34, 7475.
- [7] Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von DTEDT 1a: Schmp. 197 °C (Zers.); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3059, 1504, 1283, 1261, 805 cm^{-1} ; UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 402 (4.54), 345 (4.46), 283 (4.23) nm; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CS_2 /D₆Benzol, 25 °C, TMS): δ = 6.04 (s, 4H), 5.69 (s, 2H); MS (70 eV): m/z : 406 [M⁺].
- [8] Die Molekülorbitalrechnung wurde mit dem Gaussian 90-Programm durchgeführt: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, *Gaussian 90, Revision F*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1990.
- [9] S. Kawauchi, H. Nishikawa, Y. Misaki, T. Yamabe, unveröffentlichtes Ergebnis.
- [10] Kristallstrukturanalyse von (DTEDT)(AuCN)₂0.4: M_t = 506.31, triklin, Raumgruppe *P1*, a = 6.322(1), b = 17.211(3), c = 3.857(1) Å, α = 95.25(2), β = 95.52(2), γ = 93.75(1)°, V = 414.8(2) Å³, Z = 1, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.027 g cm⁻³. Rigaku-AFC-5R-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Mo_{K α} -Strahlung (λ = 0.71073 Å), ω -2 θ -Scan-Modus ($2\theta < 55^\circ$), 1206 unabhängige Reflexe ($|F_0| > 3\sigma(F_0)$), Absorptionskorrektur, $\mu(\text{Mo}_K\alpha)$ = 45.407 cm⁻¹, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS86: G. M. Sheldrick, *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, 1985, S. 175–189), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (blockdiagonale Matrix, UNICS III; $w = [\sigma(F_0)^2 + (0.015F_0)^2]^{-1}$), anisotrope thermische Parameter für alle Nichtwasserstoffatome, H-Atome isotrop einbezogen, R = 0.079, R_w = 0.081. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Y. Misaki, N. Higuchi, T. Ohta, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, unveröffentlichte Ergebnisse.

für dessen katalytische Aktivität sind. Das DNA- und RNA-hydrolysierende Enzym *Staphylococcus-Nuclease* (SN) enthält zwei Argininreste, Arg35 und Arg87, an Schlüsselstellen im aktiven Zentrum^[7]. Die ortsspezifische Mutagenese hat ergeben^[8–10], daß nur Arg35 das monoanionische Substrat bindet, aber beide Reste für die Phosphorsäureesterhydrolyse notwendig sind. Mit Blick auf diese entscheidenden Merkmale von SN wurden von uns^[11] und anderen^[12–18] Mono- und Bis(guanidinium)-Verbindungen entworfen, die in organischen Lösungsmitteln Phosphorsäureester binden. Einige der Bis(guanidinium)-Rezeptoren beschleunigen wie SN die Umesterung von Phosphorsäureestern. Wesentlich für diese^[19] und verwandte Katalysatorsysteme^[20, 21] ist die Zugabe einer Base, z.B. Lutidin, Tetramethylguanidin und Imidazol, durch die das Hydroxy-Nucleophil deprotoniert wird (Schema 1, A). Um zu



Schema 1. Umesterungen von HPNPP, katalysiert durch einen Bis(guanidinium)-Rezeptor und eine zusätzliche Base (A) sowie durch einen Bis(guanidinium)-Rezeptor, der eine basische Gruppe enthält (B).

einem Rezeptor zu gelangen, der alle notwendigen Komponenten für die Katalyse enthält, haben wir eine basische Gruppe mit einem Guanidinium-Rezeptor verknüpft. Der Rezeptorentwurf basiert auf Bis(alkylguanidinium)-Verbindungen, die in Gegenwart von vielen unterschiedlichen basischen Gruppen protoniert bleiben. Diese Rezeptoren sollten Phosphorsäureesterspalten beschleunigen, indem sie die Elektrophilie des an einer Bindungsstelle durch Wasserstoffbrückenbindungen komplexierten Phosphats erhöhen und so einen nucleophilen Angriff auf das Phosphoratom erleichtern (Schema 1, B). Hier stellen wir die Alkylguanidinium-Ionen 1–5 vor, die eine Stickstoff-



base enthalten, und vergleichen ihre Fähigkeit, die Umesterung der RNA-Modellverbindung 2-Hydroxypropyl-para-nitrophenylphosphat (HPNPP)^[22, 23] zu beschleunigen.

Nach einer allgemeinen Vorschrift zur Synthese von substituierten Guanidinen^[24, 25] wurden die *N,N*-disubstituierten Guanidinium-Rezeptoren aus einem Thiouroniumsalz und ei-

Beschleunigung der Umesterung eines Phosphorsäureesters durch basensubstituierte Bis(alkylguanidinium)-Rezeptoren*

Vrej Jubian, Andrea Veronese, Robert P. Dixon und Andrew D. Hamilton*

Der Entwurf von synthetischen Katalysatoren für die Hydrolyse von Phosphorsäureestern ist von beträchtlichem Interesse^[1–3], da solche künstlichen Nucleasen potentielle antivirale oder Antikrebstherapeutika sind^[4–6]. Eine wichtige Strategie zur Entwicklung künstlicher Enzyme ist der Einbau von funktionellen Gruppen in das synthetische Gerüst, die auch im aktiven Zentrum des natürlichen Enzyms vorkommen und essentiell

[*] Prof. A. D. Hamilton, Dr. V. Jubian, A. Veronese, Dr. R. P. Dixon
Department of Chemistry, University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA 15217 (USA)
Telefax: Int. + 412/624-8552

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research gefördert.