

1.48 (m, 1H), 1.39 (m, 1H), 1.11 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.06 (m, 1H), 0.99 (s, 3H), 0.87 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 168.0, 159.5, 150.3, 149.3, 140.0, 139.0, 133.7, 131.9, 131.5, 131.2, 129.7, 128.5, 124.0, 122.8, 121.7, 121.7, 120.1, 110.4, 109.4, 108.7, 108.2, 75.3, 71.6, 65.9, 37.6, 35.0, 27.1, 25.5, 21.4, 21.3, 21.1, 15.5$; IR (Mineralöl): 1594 (m), 1568 (w), 1496 (m), 1463 (vs, br.), 1265 (m), 1211 (w), 1181 (w), 1150 (w), 1081 (w), 1059 (w), 1020 (w), 954 (w), 830 (m), 742 (m), 723 (w), 692 (m), 631 (w), 525 (w), 508 (w), 473 (w) cm^{-1} ; C,H,N-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_{0.5}\text{Ti}$: C 76.12, H 7.00, N 8.45; gef.: C 75.85, H 7.05, N 8.26.

Eingegangen am 5. Dezember 1997 [Z11237]

Stichwörter: Amidinate • Arenkomplexe • Hydridokomplexe • N-Liganden • Titan

- [1] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403.
- [2] K. Dehnicke, *Chem. Ztg.* **1990**, *114*, 295.
- [3] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219.
- [4] D. Fenske, E. Hartmann, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1611.
- [5] H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, U. Scholz, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1403.
- [6] A. N. Chernega, R. Gomez, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1415.
- [7] D. G. Dick, R. Duchateau, J. H. Edema, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1959.
- [8] J. C. Flores, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1995**, *14*, 1827.
- [9] Bei silylsubstituierten Benzamidinaten können SiMe_3 -Wanderung und CN-Bindungsbruch auftreten. Siehe: J. R. Hagadorn, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 893; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2928; *Organometallics* **1994**, *13*, 4670; C. Ergenziinger, A. El-Kohli, U. Muller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *568*, 55; F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 896.
- [10] Beispiele zur Ta-Chemie: D. Arney, P. Fox, M. Bruck, D. Wigley, *Organometallics* **1997**, *16*, 3421.
- [11] Beispiele für reduktive C-C-Bindungskupplungen unter Bildung von π -Arenen: J. Arnold, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **1989**, *8*, 1362.
- [12] Einzelheiten werden in einer ausführlicheren Veröffentlichung angegeben. Eine verwandte Reaktion wurde beschrieben: A. J. Hill, J. V. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 920.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{L}^{\text{Me}})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCH}_3)] \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$: Kristallabmessungen $0.17 \times 0.12 \times 0.07$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 27.4848(6)$, $b = 11.8724(3)$, $c = 22.9332(3)$ Å, $\beta = 105.504(1)$ °, $V = 7211.0(4)$ Å 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.245$ g cm $^{-3}$, $T = -130$ °C, $\mu = 0.275$ mm $^{-1}$, min./max. Transmission 0.876/0.996, 14725 Reflexe, davon 5380 unabhängig, Daten/Parameter-Verhältnis 3167/470, $R = 3.81$ %, $R_w = 4.36$ %, GOF = 1.346. Die Daten wurden mit einem Siemens SMART-CCD-Flächendetektor gemessen (MoK_{α} -Strahlung, $0^\circ < 2\theta < 46.5^\circ$, $0.3^\circ \omega$ -Scans) und mit dem Programm SAINT (Version 4.024, Siemens Industrial Automation, Inc.) integriert. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisationseffekten korrigiert und eine semiempirische Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS (Siemens) vorgenommen. Die Strukturlösung und -verfeinerung (gegen $|F^2|$) erfolgte mit dem Programm TEXSAN (Molecular Structure Corporation, 1992) mit Direkten Methoden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome des η^6 -Toluoliganden wurden in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die verbleibenden Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen gesetzt und nicht verfeinert. Die Maxima der Restelektronendichte betragen 0.315 und -0.296 e Å $^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100894“ beim Cambridge Crystallographic Data Center 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).

- [14] Für einen verwandten Ti^0 -Naphthalin-Komplex siehe: T. G. Gardner, G. S. Girolami, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1693.
- [15] F. Calderazzo, I. Ferri, G. Pampaloni, U. Englert, M. L. H. Green, *Organometallics* **1997**, *16*, 3100.
- [16] S. I. Troyanov, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 139.
- [17] S. I. Troyanov, J. Polacek, H. Antropiusova, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 317.
- [18] S. I. Troyanov, M. Y. Furkaluk, V. B. Rybakov, *Metalloorgan. Khim.* **1988**, *1*, 298.
- [19] S. I. Troyanov, V. B. Rybakov, *Metalloorgan. Khim.* **1988**, *1*, 1282.
- [20] U. Thewalt, F. Stollmaier, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 149.
- [21] Y. Chen, T. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 3649.
- [22] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203.

Ungewöhnliche Fünf-Zentren-vier-Elektronen-Bindung in einem pentagonal-bipyramidalen Rhodium-Bismut-Komplex**

Zhitao Xu und Zhenyang Lin*

Pentagonal koordinierte Moleküle haben stets sehr interessante Bindungseigenschaften. So liegen beispielsweise in $[\text{In}\{\text{Mn}(\text{CO})_4\}_5]^{2-}$ **1**^[1] das Indiumatom und fünf Manganatome fast in einer Ebene. Die Bindung wurde elegant in der Weise beschrieben, daß ein In^{3+} -Ion an einen pentagonalen Mn_5 -Ring gebunden ist,^[2] in dem fünf Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen vorliegen. Jedes Manganzentrum erfüllt die 18-Elektronen-Regel. Im kürzlich synthetisierten, pentagonalen $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})(\mu_2\text{-StBu})_5]^-$ -Cluster **2**^[3] wurden die Bindungsverhältnisse in der zentralen $\text{Ni}_5(\mu_5\text{-S})$ -Einheit mit einer Sechs-Zentren-zehn-Elektronen-Bindung interpretiert.^[4] Der Cluster enthält insgesamt 70 Valenzelektronen und erfüllt tatsächlich die 16-Elektronen-Regel. Vor kurzem beschrieb Ruck die Synthese, Struktureigenschaften und Berechnung der Bindungssituation eines ternären Subhalogenids des Bismuts mit bemerkenswerter Struktur, das den diskreten Rhodium-Bismut-Molekülkomplex RhBi_7Br_8 **3** enthält,^[5] in dem die sieben Bi-Atome in Form einer regelmäßigen pentagonalen Bipyramide um das zentrale Rh-Atom angeordnet sind. Zwischen den apicalen und äquatorialen Bi-Atomen liegen acht μ_2 -verbrückende Br-Atome, vier davon oberhalb, vier unterhalb der äquatorialen Ebene. Bei dieser Anordnung sind zwei der fünf äquatorialen Bi-Atome jeweils an nur ein Bromatom koordiniert.

[*] Dr. Z. Lin, Z. Xu

Department of Chemistry

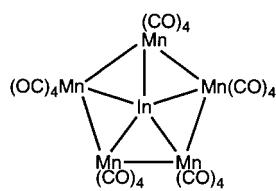
The Hong Kong University of Science and Technology

Clear Water Bay, Kowloon (Hong Kong)

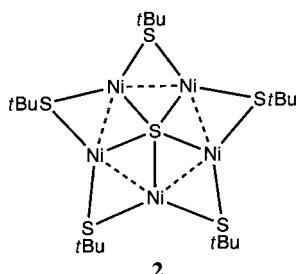
Fax: (+852) 2358-1594

E-mail: CHZLIN@USTHK.UST.HK

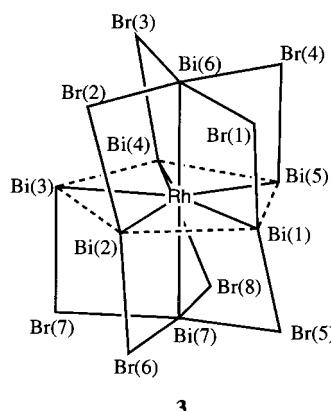
[**] Diese Arbeit wurde vom Research Grants Council of Hong Kong gefördert.



1



2



3

Die Ergebnisse der Bandstrukturrechnungen von Ruck^[5] zeigen, daß die Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Rh- und den umgebenden Bi-Atomen fast ausschließlich und diejenigen zwischen den äquatorialen Bi-Atomen alle bindend sind, wohingegen die zwischen äquatorialen und apikalen Bi-Atomen nichtbindend sind. Zudem findet man innerhalb der äquatorialen Ebene schwächere Rh-Bi-Bindungen als entlang der Achse. Diese schwächeren Rh-Bi-Bindungen werden jedoch durch zusätzliche homoatomare Bindungen im Fünfring kompensiert. Tatsächlich beträgt der mittlere Abstand zwischen den nächsten Nachbarn im Bi₅-Ring 3.22 Å. Er ist somit größer als die Summe zweier Kovalenzradien (2.92 Å), aber kleiner als die vor kurzem berichteten Wechselwirkungsabstände zwischen Bi-Atomen mit vollständig gefüllter Elektronenschale (3.50–3.80 Å).^[6] Dieses verblüffende Bindungsmerkmal führt zwangsläufig zur Frage: Wie sieht diese zusätzliche homoatomare Bindung aus? Welcher Art ist die Elektronenstruktur dieses Molekülclusters? Wir versuchen hier, ein klareres Bild der Bindungsverhältnisse zu liefern, das auf dem einfachen Orbitalwechselwirkungskonzept beruht, um die außergewöhnliche Elektronenstruktur dieses Molekülkomplexes mit Hilfe von Ab-initio-Molekülorbitalrechnungen zu beschreiben.

Tabelle 1. Aus Rechnungen auf HF- und B3LYP-Niveau sowie experimentell erhaltene Werte ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für den Molekülkomplex $[(\text{RhBi}_7)\text{Br}_8]$.

	HF	B3LYP	Exp.		HF	B3LYP	Exp.
Rh-Bi(1)	2.734	2.735	2.732	Bi(1)-Bi(7)	3.934	3.898	3.882
Rh-Bi(2)	2.734	2.735	2.738	Bi(6)-Br(1)	3.175	3.077	2.897
Rh-Bi(3)	2.751	2.743	2.749	Bi(6)-Br(2)	2.796	2.871	2.876
Rh-Bi(4)	2.719	2.732	2.742	Bi(6)-Br(3)	2.900	2.949	2.962
Rh-Bi(5)	2.751	2.743	2.719	Bi(6)-Br(4)	3.332	3.197	3.010
Rh-Bi(6)	2.831	2.793	2.735				
Rh-Bi(7)	2.831	2.793	2.719	Bi(1)-Rh-Bi(2)	73.10	73.80	73.32
Bi(1)-Bi(2)	3.256	3.285	3.266	Bi(2)-Rh-Bi(3)	70.95	70.74	71.08
Bi(2)-Bi(3)	3.183	3.171	3.228	Bi(3)-Rh-Bi(4)	72.50	72.36	71.05
Bi(3)-Bi(4)	3.235	3.232	3.191	Bi(4)-Rh-Bi(5)	72.50	72.36	71.81
Bi(4)-Bi(5)	3.235	3.232	3.203	Bi(5)-Rh-Bi(1)	70.95	70.74	71.73
Bi(5)-Bi(1)	3.183	3.171	3.194	Bi(6)-Rh-Bi(7)	179.49	179.67	178.91
Bi(1)-Bi(6)	3.950	3.913	3.813				

Die vollständigen Geometrieoptimierungen wurden sowohl auf Hartree-Fock(HF)- als auch auf B3LYP-Niveau durchgeführt (siehe *Experimentelles*). Die optimierten Strukturparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet. Soweit bekannt sind die experimentellen Werte zum Vergleich angegeben. Die berechneten Strukturparameter stimmen bezüglich der Größe des Metallclusters gut mit den experimentellen Werten überein. Die Übereinstimmung scheint für die B3LYP-Ergebnisse insgesamt größer zu sein und könnte noch verbessert werden, wenn wir die Basissätze durch Einbeziehung von Polarisierungsfunktionen für die Br-Atome erweitern. Es sei auch angemerkt, daß wir unsere Rechnungen für einen isolierten Cluster durchgeführt haben. Die dichte Packung im Kristall beeinflußt sicherlich – wie von Ruck^[5] angemerkt – die Clustergeometrie, und ein exakter Vergleich ist nicht möglich. Unser Ziel ist jedoch, für das Verständnis der verblüffenden Elektronenstruktur eine qualitative bindungstheoretische Beschreibung zu liefern.

Bevor wir unsere Diskussion über die Ergebnisse der Rechnungen fortführen, wollen wir die relevanten Elektronenzahlen des Komplexes untersuchen. Im Molekülkomplex trägt keines der sieben Bi-Atome einen terminalen Liganden. Man kann annehmen, daß jedes Bi-Atom ein freies Elektronenpaar hat, das jedoch vom zentralen Rh-Atom wegzeigt. Mit anderen Worten: Jedes Bi-Atom trägt ein freies Elektronenpaar, das weder an der Rh-Bi- noch an der Bi-Bi Bindung beteiligt ist. Diese Annahme sollte angesichts der Tatsache berechtigt sein, daß viele nackte Bi-Cluster (z. B. Bi₃⁺ und Bi₈⁺),^[7] die die Elektronenzählregeln von Wade erfüllen, ähnliche Elektronenstrukturen aufweisen. Vernachlässigt man sowohl diese freien Elektronenpaare als auch die Elektronen, die die Metall-Brom-Bindung bilden, verbleiben dem Metallkomplex 22 Valenzelektronen. Diese 22 metallgebundenen Elektronen bewirken die Rh-Bi- und die Bi-Bi-Wechselwirkungen.

Für einen Rhodiumkomplex mit dreidimensionaler Ligandsphäre würde man erwarten, daß er die 18-Elektronen-Regel erfüllt. Ein pentagonal-bipyramidaler Übergangsmetallkomplex mit 18 Elektronen vom Typ ML₇ (M=Übergangsmetallatom, L=Ligand) hätte normalerweise sieben Metallatom-Ligand-Bindungen (14 Elektronen) und zwei nichtbindende d-Elektronenpaare (4 Elektronen in den d_{xy}- und d_{yz}-Orbitalen, wenn die Achse der pentagonalen Bipyra-

mide als z -Achse definiert ist). Im Rhodiumkomplex würden wir eine ähnliche Bindungssituation erwarten: 14 Elektronen werden zur Bildung der sieben Rh-Bi- σ -Bindungen (zwei axiale und fünf äquatoriale Bindungen) benötigt, 4 Elektronen besetzen die beiden nichtbindenden d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale, und die verbleibenden 4 Elektronen können als für die Wechselwirkungen zwischen den Bi-Atomen nötig angesehen werden. Da die Abstände zwischen apicalen und äquatorialen Bi-Atomen signifikant größer sind als jene zwischen benachbarten Bi-Atomen in der äquatorialen Ebene, können die verbleibenden 4 Elektronen daher den Bindungen zwischen den 5 äquatorialen Bi-Atomen zugeschrieben werden. Diese bislang unbekannte Fünf-Zentren-vier-Elektronen-Bindung liegt somit der von Ruck aufgrund von Bandstrukturrechnungen postulierten Bi-Bi-Bindung zugrunde.

Nun stellt sich die Frage: Wie wird die Fünf-Zentren-vier-Elektronen-Bindung gebildet? Die sorgfältige Untersuchung der lokalen Koordinationssphären der Bi-Zentren in der äquatorialen Ebene ergibt, daß jedes von ihnen ein unbenutztes p -Orbital hat, das weder an der Bi-Br- noch an der Bi-Rh-Bindung beteiligt ist. Dieses unbenutzte p -Orbital liegt tangential zum pentagonalen Ring in der äquatorialen Ebene. Die symmetrieargpaßten Linearkombinationen fünf solcher tangentialer p -Orbitale (jedes Bi-Atom steuert eines bei) können leicht aus der Gruppentheorie abgeleitet werden.^[8] Eine bildliche Darstellung der fünf symmetrieargpaßten Linearkombinationen ist in Abbildung 1 gezeigt. Die fünf Linearkombinationen ergeben zwei bindende und drei antibindende Orbitale. Werden die beiden bindenden Orbitale (e_2 in einer Punktgruppe mit fünfzähliger Rotationssymmetrie)

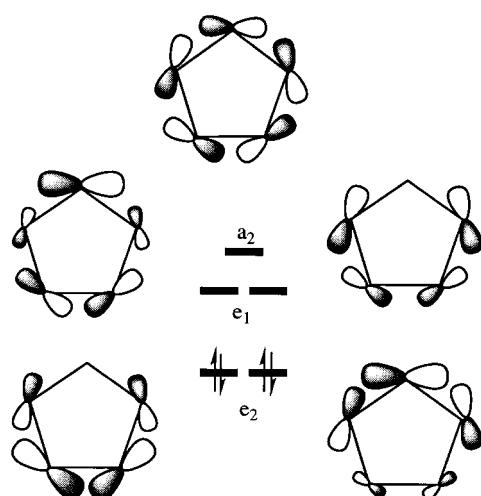


Abbildung 1. Schematische Darstellung der symmetrieargpaßten Linearkombinationen aus den fünf tangentialen p -Orbitalen der Bi-Atome. Die relative Lage der MO-Energieniveaus ist angegeben.

besetzt, erhält man die Situation einer Fünf-Zentren-vier-Elektronen-Bindung.

Als Ergebnis unserer Ab-initio-MO-Rechnungen erhielten wir tatsächlich die beiden tangentialen Molekülorbitale (e_2) der Bi-Bi-Bindung. Auf der Grundlage der Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen liegen sie im Bereich der höchsten

besetzten Molekülorbitale (HOMOs). Unter den anderen Molekülorbitalen im HOMO-Bereich befinden sich auch solche, an denen die sieben freien Elektronenpaare der Bi-Atome beteiligt sind, die vom Rh-Zentrum wegzeigen. In Abbildung 2 sind die beiden aus den B3LYP-Rechnungen

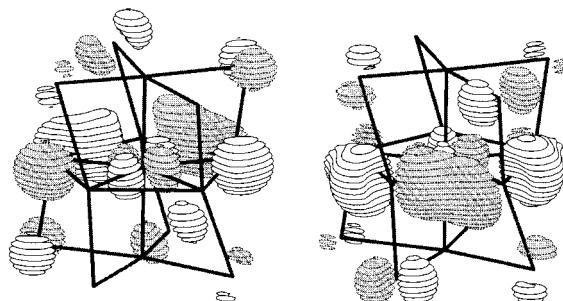


Abbildung 2. Räumliche Darstellung der beiden bindenden Molekülorbitale für die Bi-Bi-Bindung im Molekülkomplex $[\text{RhBi}_7\text{Br}_8]$, die aus den Ergebnissen der B3LYP-Rechnungen erhalten wurden.

erhaltenen bindenden MOs für die Bi-Bi-Bindung räumlich dargestellt.^[9] Man erkennt, daß diese Molekülorbitale hauptsächlich von den tangentialen p -Orbitalen der fünf äquatorialen Bi-Atome herrühren und daß die Elektronendichte entlang der Bi-Bi-Bindungen in der äquatorialen Ebene des pentagonalen Rings am größten ist. Außerdem sind leichte Überlappungen mit Orbitalen von Br- und Rh-Atomen zu erkennen. Diese Überlappungen sind erwünscht, weil die Bromatome π -Donorliganden sind und die Orbitale der Rh-Bi-Bindung (die d -Orbitale von Metallatomen enthalten) niedrig liegen und vollständig besetzt sind. Ignoriert man diese Überlappungen, so ähneln die Gesamtmerkmale der beiden bindenden MOs der Bi-Bi-Bindung den in Abbildung 1 gezeigten e_2 -Darstellungen.

Eine erste Untersuchung des Laplace-Operators für die Elektronendichtefunktion ($\nabla^2\rho$) in der äquatorialen Ebene ergibt, daß die maximale Elektronendichte für alle Bi-Atome vom zentralen Rh-Atom weggerichtet ist. Dieses Ergebnis stützt die Annahme, daß jedes Bi-Atom ein freies Elektronenpaar hat, das nicht an der Metall-Metall-Bindung teilnimmt. Da die Laplace-Darstellung die Gesamtmerkmale der Elektronendichtefunktion wiedergibt, korreliert sie nicht direkt mit der Fünf-Zentren-vier-Elektronen-Bindung, die oben diskutiert wurde.

Zusammenfassend kann die Bindung im Komplex RhBi_7Br_8 folgendermaßen beschrieben werden. Im Komplex stehen 22 Valenzelektronen für die Rh-Bi- und Bi-Bi-Wechselwirkungen zur Verfügung. Das Rh-Zentrum erfüllt die 18-Elektronen-Regel für vollständig gefüllte Schalen. Die verbleibenden vier Elektronen sind hauptsächlich an der Bindung zwischen den fünf Bi-Atomen in der äquatorialen Ebene beteiligt. Somit resultiert für diesen Komplex eine ungewöhnliche Fünf-Zentren-vier-Elektronen-Bindung. Beim hier gewählten Ansatz werden zuerst die Wechselwirkungen zwischen dem Rh- und den Bi-Atomen betrachtet. Anschließend werden die bindenden Wechselwirkungen zwischen den Bi-Atomen aus den zur Verfügung stehenden Orbitalen einzelner Bi-Zentren und ihrer lokalen Metall-Ligand-Koor-

dination hergeleitet. Dieser Ansatz der „lokalen Metall-Grenzorbitale“ hat sich für das Verständnis der Metall-Metall-Wechselwirkungen von Übergangsmetallcluster-Komplexen, die hauptsächlich π -Donorliganden enthalten, als ausgesprochen erfolgreich erwiesen.^[4, 10]

Experimentelles

Für unsere Ab-initio-Rechnungen wurden quasi-relativistische Pseudopotentiale vom Stuttgart-Typ^[11] verwendet. Die vollständigen Geometrieeoptimierungen wurden sowohl auf HF- als auch auf B3LYP-Niveau mit Hilfe des Programmpakets Gaussian 94 durchgeführt.^[12] Die Basissätze für das Pseudopotential des zentralen Rhodiumatoms wurden als (8s7p6d)/[6s5p3d] beschrieben, was einer Triple- ζ -Darstellung für die d-Orbitale des Metallatoms entspricht. Für die Bismutatome wurden mit Polarisationsfunktionen erweiterte Basissätze vom Typ (4s4p1d)/[2s2p1d], für die Bromatome Basissätze vom Typ (4s5p)/[2s3p] verwendet. Die Gesamtzahl der bei den Rechnungen verwendeten Basissatz-Funktionen beträgt 215.

Eingegangen am 15. Dezember 1997 [Z11260]

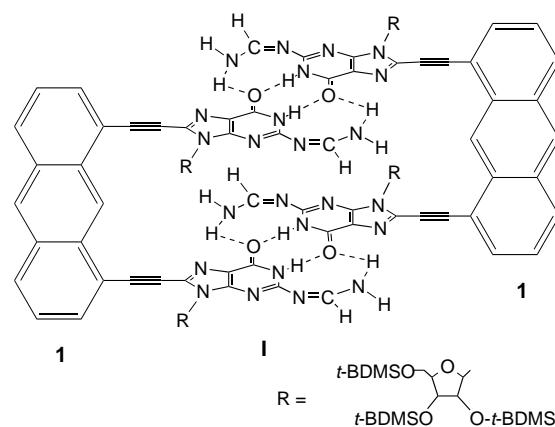
Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Bismut · Bindungstheorien · Cluster · Elektronenstruktur

- [1] M. Schollenberger, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 350.
- [2] H. Tang, D. M. Hoffman, T. A. Albright, H. Deng, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1616.
- [3] A. Müller, G. Henkel, *Chem. Commun.* **1996**, 1005.
- [4] F.-W. Cheung, Z. Lin, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1847.
- [5] M. Ruck, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1971.
- [6] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- [7] J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, *87*, 157, zit. Lit.
- [8] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interaction in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [9] Die räumliche Darstellung der Molekülorbitale wurde mit dem Programm Molden 3.3 gezeichnet (G. Schaftenaar, CAOS/CAMM Center Nijmegen, Toernooiveld, Nijmegen, Niederlande, **1997**).
- [10] a) Z. Lin, I. D. Williams, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3277; b) Z. Lin, M.-F. Fan, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, *87*, 35; c) Z. Xu, Z. Lin, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 28.
- [11] a) G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 1321; b) D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; c) W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1245.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, 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. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (USA), **1995**.

Ein neuartiges, auf modifizierten Guanosinen basierendes Basenpaarungsmotiv**

Jonathan L. Sessler* und Ruizheng Wang

Die Watson-Crick-Basenpaarung zwischen Purin- und Pyrimidinbasen spielt eine entscheidende Rolle bei der Bildung von z. B. Duplex-DNA- und Haarnadel-RNA-Strukturen. Die Untersuchung synthetischer Systeme mit unkonventionellen Basenpaarungsmotiven könnte dazu führen, das genetische Alphabet der DNA und RNA zu erweitern und so Systeme mit größerer Strukturvielfalt, anderen Funktionen und katalytischem Potential zu erhalten.^[1] In diesem Zusammenhang sind insbesondere aus Guanin aufgebaute Systeme von Interesse, und zwar aufgrund ihrer potentiellen antiviralen Eigenschaften und ihrer möglicherweise einzigartigen Bindungsfähigkeiten.^[2] Bisher wurden allerdings nur wenige Systeme im Hinblick auf ihre Selbstorganisationseigenschaften analysiert. Ein Beispiel ist 7,9-Dimethylguanin, das in wässriger Lösung über drei Wasserstoffbrückenbindungen dimerisiert.^[3] Ein zweites Beispiel ist 5'-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-2', 3'-*o*-isopropyliden-isoguanosin; diese Spezies bildet in organischen Medien ein Tetramer,^[4] das stabiler als das entsprechende Guanosin-Tetramer^[5] ist. Hier berichten wir über ein neues Guaninderivat, das an ein starres Gerüst gebunden ist; die Verbindung **1** bildet in organischen Lösungen eine beispiellose tetramere Guanin enthaltende Anordnung (Dimer **I**). Das Neuartige an dieser Struktur ist, daß sie durch ein Paar von vier Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird.^[6-8]



Die Synthese von **1** (Schema 1) beginnt mit einer Pd-katalysierten Kreuzkupplung zwischen dem N^2 -(*N,N*-Dimethylformamidin)-geschützten 8-Bromguanosin **5** und dem Organozinn-Derivat **4**,^[9] das aus 1,8-Diethylnanthracen **3** in situ erhalten wurde. Diese Sequenz ergab das Bisguanosin-

[*] Prof. J. L. Sessler, R. Wang

Department of Chemistry and Biochemistry
University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)
Fax: (+1) 512-471-7550
E-mail: Sessler@mail.utexas.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation unterstützt. Wir danken Prof. H. Kessler, Garching, und Dr. B. Wang für Diskussionen.