

dination hergeleitet. Dieser Ansatz der „lokalen Metall-Grenzorbitale“ hat sich für das Verständnis der Metall-Metall-Wechselwirkungen von Übergangsmetalcluster-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]

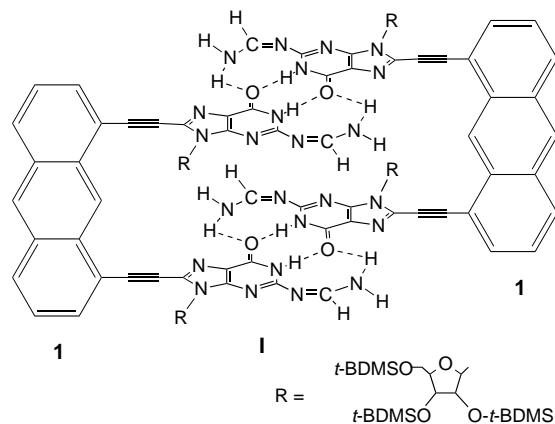
Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Bismut · Bindungstheorien · Cluster · Elektronenstruktur

- [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 Lösun-



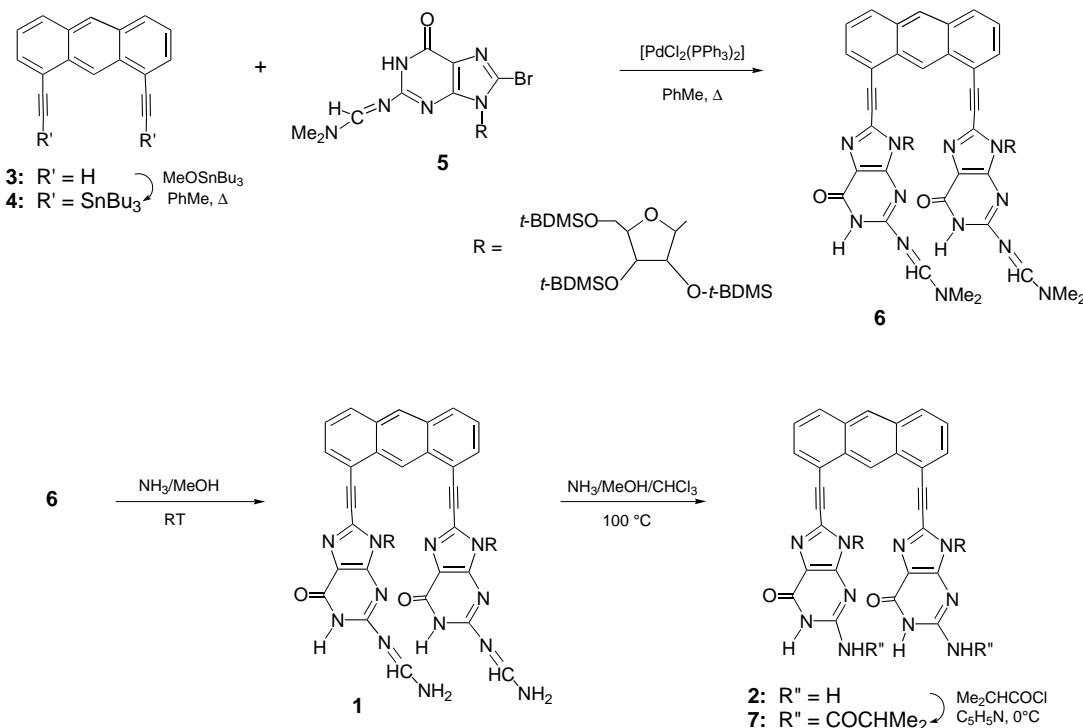
gen eine beispiellose tetramere Guanin enthaltende Anordnung (Dimer **I**). Das Neuartige an dieser Struktur ist, daß sie durch ein Paar von vier Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird.^[6-8]

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.

Schema 1. Synthese von **1** und **2**.

Derivat **6**. Dessen Umsetzung mit methanolischem Ammoniak bei Raumtemperatur führte nicht zum erwarteten entschützten Bisguanin-Derivat **2**, sondern zu **1**, bei dem die NMe₂-Gruppe in Verbindung **6** durch eine NH₂-Gruppe ersetzt ist. Die Verbindung **2** konnte schließlich durch Umsetzung von **1** mit methanolischem Ammoniak in Chloroform bei 100 °C im abgeschmolzenen Bombenrohr erhalten werden. Die Aminogruppen in **1**, die sich im Vergleich zu **2** sozusagen am ausgestreckten Arm befinden, sind die Ursache für die einzigartigen Bindungseigenschaften von **1**. Diese Verbindung wurde deshalb durch ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (einschließlich ¹H-¹H-COSY, ¹N-¹⁵H-HMQC und ¹H-¹³C-HMQC), Massenspektrometrie, Elementaranalyse und detaillierte Untersuchungen der chemischen Eigenchaften charakterisiert.

Verbindung **1** ist extrem unpolar. So hat sie z.B. einen *R*_f-Wert von 1 (Dünnschichtchromatographie an Silicagel; Hexan/Ethylacetat 3:1) unter Bedingungen, bei denen **2**, **5**, **6** und **7** *R*_f-Werte nahe Null haben. **1** ist gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol, aber unlöslich in reinem DMSO und Aceton. Die geringe effektive Polarität von **1** schien zunächst verwirrend, erklärte sich aber bald durch die Bildung des Dimers **I**. In diesem sind die in **1** vorhandenen funktionellen Gruppen in Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden und somit nicht mehr für Wechselwirkungen mit polaren Lösungsmitteln oder Festphasen verfügbar.

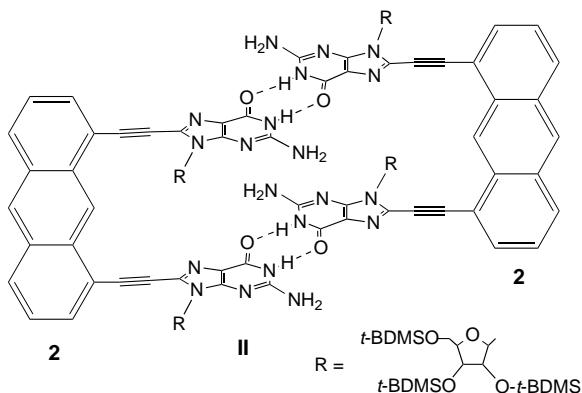
Erste Hinweise darauf, daß Verbindung **1** ein stabiles Dimer bilden kann, erhielten wir durch Fast-Atom-Bombardement-Massenspektrometrie (FAB-MS). Neben einem Signal bei *m/z* = 1527 u, das vom Monomer herröhrt, tritt ein zweites Signal bei *m/z* = 3054 u auf (es wurden keine Signale beob-

achtet, die Aggregaten höherer Ordnung zugeschrieben werden könnten). Hochauflösung des Signals bei 3054 u ergab ein Resultat, das in Übereinstimmung mit der Annahme eines Dimers ist (ber. für C₁₅₂H₂₃₇N₂₄O₂₀Si₁₂: *M*_r = 3054.5503; gef.: 3054.5492). Derartige Dimer-Signale wurden nicht im FAB-Massenspektrum der drei Kontrollverbindungen, **2**^[10] **6** und **7** beobachtet. Die durchschnittliche Molekülmasse von Komplex **I** in Lösung wurde durch Dampfdruckosmometrie bestimmt (mit 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel und Diphenylacetylen als Standard). Die erhaltenen Werte (3125 ± 190 u; 30 °C) sprechen für das Vorliegen des Dimers **I** (3054 u).

Die Bildung des Dimers **I** konnte auch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.^[11] Einfache ¹H-NMR-Studien ergaben chemische Verschiebungen der Imino-NH-Resonanzen in CDCl₃ von δ = 13.6, 12.6, 10.6, 11.0 und 11.7 für die Verbindungen **1**, **2**, **5**, **6** bzw. **7**. Die große Tieffeldverschiebung der Signale für die Imino-NH-Protonen in **1** und **2** sind in Einklang damit, daß sie an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind.^[12] ¹H-¹⁵N-HMQC-NMR-Spektroskopie in C₆D₆ zeigte, daß je ein Proton der NH₂-Gruppen von **1** ebenfalls an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist. Die ¹H-Resonanzen bei δ = 11.2 und 5.2 können zwei Protonen am gleichen Stickstoffatom zugeordnet werden. Die Nichtäquivalenz dieser beiden NH₂-Protonen und der große Abstand ($\Delta\delta$ = 6) der Signale stimmen mit einer auf der NMR-Zeitskala langsamen Rotation um die C-NH₂-Bindung überein. Die Verlangsamung dieser Rotation kann leicht durch Beteiligung einer der beiden NH₂-Protonen an einer starken Wasserstoffbrückenbindung erklärt werden. Durch Vergleich mit der Literatur,^[4] kann die Resonanz bei δ = 11.2 dem Proton, das über Wasserstoffbrücken gebunden ist, zugeord-

net werden; die Resonanz bei $\delta=5.2$ röhrt von einem „freien“ Proton her.

Bei den NH_2 -Protonen von **2** wird in CDCl_3 keine vergleichbare Aufspaltung der Signale gefunden. Stattdessen wird ein schwaches, sehr breites, hochfeldverschobenes Signal ($\delta \approx 5.5$) beobachtet. Wir schließen daraus, daß die NH_2 -Gruppen in **2** nicht an einem Selbstorganisationsprozeß teilnehmen.^[13] **2** können in CDCl_3 das Dimer **II** bilden, an dessen Wasserstoffbrückenbindungen ausschließlich die beiden CO/NH-Einheiten beteiligt sind.^[14]



Weitere Einblicke in die Struktur des Dimers **I** wurden aus 2D-ROESY-Experimenten erhalten.^[15] Insbesondere zeigten diese ausgeprägte Korrelationen zwischen H1'' des Zuckers bei $\delta=6.7$ und H9 der Anthracen-Einheit bei $\delta=9.8$ sowie zwischen dem N=CH-Proton bei $\delta=9$ und den beiden Protonen H5'' des Zuckers bei $\delta=5.3$ und 3.9 (Abbildung 1). Diese Ergebnisse sind konsistent mit der glycosidischen Bindung in der *syn*-Konformation.^[16]

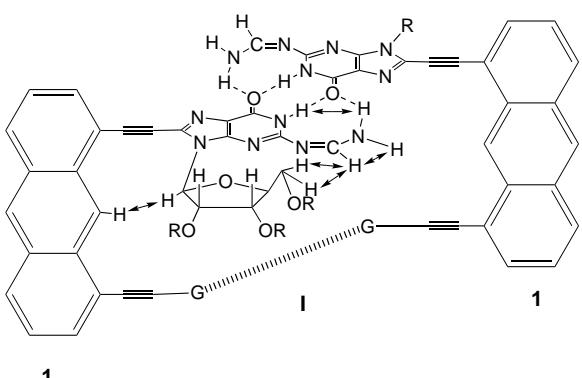


Abb. 1. Schematische Darstellung der wichtigen NOE-Wechselwirkungen (durch Pfeile angedeutet), die aus dem 2D-ROESY-Spektrum von **1** abgeleitet wurden. Zur klareren Darstellung wurde nur ein Teil der Gesamtstruktur im Detail gezeichnet.

Die ROESY-Experimente zeigten zudem 1) eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den Imino-NH-Protonen ($\delta=13.6$) und den H-Brücken-gebundenen Protonen ($\delta=11.2$) der NH_2 -Gruppe, 2) eine wesentlich schwächere Wechselwirkung zwischen den Imino-NH- und den N=CH-Protonen ($\delta=9.1$) und 3) keine Wechselwirkung zwischen den Imino-NH- und den freien NH_2 -Protonen ($\delta=5.2$). Ferner wurde eine starke Wechselwirkung zwischen den N=CH- und

den freien NH_2 -Protonen sowie eine viel schwächere zwischen den N=CH- und den H-Brücken-gebundenen NH_2 -Protonen beobachtet. Die Befunde sind mit der *cis*-Konfiguration der N=C-Bindung in Einklang. Schließlich zeigten die ROESY-Analysen noch eine intensive Korrelation für die Wechselwirkung zwischen den Imino-NH-Protonen und den H-Brücken-gebundenen Protonen der NH_2 -Gruppen. Beide Protonen müssen über Wasserstoffbrücken an das Carbonylsauerstoffatom gebunden sein.^[7b] Die *cis*-Konfiguration der N-C-Doppelbindung bewirkt, daß die Aminogruppe viel näher am Carbonylsauerstoffatom als an N7 ist; dies zeigen auch Kalottenmodelle.^[17]

Hinsichtlich der Stabilität des Dimers **I** überrascht, daß es unter allen getesteten Lösungsbedingungen nicht zerfällt. In der Tat schlügen Versuche fehl, die Bindungskonstanten für die $\mathbf{1} \rightleftharpoons 1/2 \mathbf{I}$ -Dimerisierung zu messen, weil wir keine nennenswerte Dissoziation erreichen konnten. Zum Beispiel konnten bei Verdünnungsexperimenten in $[\text{D}_2]\text{Dichlormethan}$ im ^1H -NMR-Spektrum keine Signale gefunden werden, die freiem **1** hätten zugeordnet werden können. In der Tat fanden wir, daß die chemischen Verschiebungen der beiden Imino-NH- und der Amino-NH₂-Gruppen in polaren Lösungsmitteln wie $[\text{D}_2]\text{Dichormethan}$ und $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ nicht nur konzentrationsunabhängig, sondern auch unempfindlich gegenüber Temperaturänderungen im Bereich von 298°C–398°C sind (Lösungsmittel: $[\text{D}_8]\text{Toluol}$). Versuche, polare Lösungsmittel wie $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zu nutzen, um das H-Brücken-Netzwerk aufzubrechen,^[18] scheiterten ebenfalls.^[19] Die Zugabe von $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zu einer Lösung von **1** in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ bewirkt ein komplexes Aufspaltungsmuster; diese Änderungen sind jedoch auf die Bildung von DMSO-Addukten und nicht Dissoziationseffekte zurückzuführen. Im Gegensatz dazu zerfällt das Dimer **II** bei Raumtemperatur vollständig in einer Mischung von 70% $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ in $[\text{D}]\text{Chloroform}$. Unter diesen Bedingungen betragen die chemischen Verschiebungen für die Imino-NH- und die Amino-NH₂-Protonen $\delta=10.6$ bzw. 6.4. Diese Werte stimmen mit den in reinem $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ gemessenen überein. Wie ein früher von uns beschriebenes System^[18] ist **II** also ein genau definiertes Dimer, das in die Monomere gespalten werden kann.

In NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur und mit unterschiedlich polaren Lösungsmittelgemischen fanden wir, daß der im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur von **1** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ beobachtete Satz von individuellen Resonanzen ($\delta=13.6$ und 11.2) bei gleicher Messung in $[\text{D}_6]\text{DMSO}/[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (1:1) in Form eines Dublett-Paares (Zentren bei $\delta=13.5$ bzw. 10.6) auftrat. Die beiden Doublets koaleszieren bei 57°C, und die Signale bleiben bei weiterer Temperaturerhöhung in ihrer Form erhalten. Ein $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ -HMQC-NMR-Experiment mit der gleichen Probe bei 100°C (im gleichen Lösungsmittel) diente zur Zuordnung der Resonanzen des Imino-NH-Protons und der beiden NH_2 -Protonen. Auf dieser Basis war es möglich, abzuleiten, daß die chemischen Verschiebungen der Imino-NH- und der H-Brücken-gebundenen Protonen von NH_2 nur wenig verändert werden (beide sind um $\Delta\delta \approx 0.7$ hochfeldverschoben), wenn von reinem $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ auf eine 1:1-Mischung von $[\text{D}_6]\text{DMSO}/[\text{D}_8]\text{Toluol}$ gewechselt wurde. Das Signal des „freien“ NH_2 -Protons wird hingegen tieffeldver-

schoben ($\Delta\delta \approx 3$). Dieses führt uns zu der Annahme, daß das System von Wasserstoffbrückenbindungen im Dimer **1** sogar in $[D_6]DMSO/[D_8]Toluol$ intakt bleibt. Unter diesen Bedingungen wechselwirken die „freien“ Protonen von NH_2 mit $[D_6]DMSO$, wodurch ihre magnetische Umgebung stark gestört wird.^[20] Diese Wechselwirkungen führen jedoch nicht zum Zerfall des Dimers.

Experimentelles

6: Zu einer Mischung aus **3** (1.5 g, 6.6 mmol), **5** (10.0 g, 13.2 mmol) und $n\text{Bu}_3\text{SnOMe}$ (4 mL, 14 mmol) in wasserfreiem Toluol (100 mL) wurde unter Argon Bis(triphenylphosphoran)palladium(II)-chlorid (0.75 g, 8 Mol-%) gegeben. Das Gemisch wurde 20 h auf 100 °C erhitzt, das Lösungsmittel dann unter verminderter Druck an einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über eine Silicagelsäule mit 5% MeOH in Ethylacetat als Eluens chromatographiert. Man erhielt die Verbindung **6** (3.4 g, 32% Ausbeute).

1: Verbindung **6** (3.0 g, 1.9 mmol) wurde mit methanolischem Ammoniak (50 mL) umgesetzt und bei RT ca. 15 h gerührt. Nach chromatographischer Reinigung (Silicagel, Eluens Hexan/Ethylacetat 4:1) wurde **1** als fluoreszierender gelber Feststoff (2.3 g) in 80% Ausbeute erhalten. – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.63$ (s, 2 H, NH), 11.22 (d, $J = 14.2$ Hz, 2 H, NH_2), 9.83 (s, 1 H, H9), 9.12 (dd, $J = 5.3$ Hz, $J = 14.2$ Hz, 2 H, N=CH), 8.12 (s, 1 H, H10), 7.71 (d, $J = 8.9$ Hz, 2 H, H4,5), 7.53 (d, $J = 6.89$ Hz, 2 H, H2, H7), 7.06 (dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.7$ Hz, H3, 6), 6.67 (d, $J = 8.15$ Hz, 2 H, H1'), 5.33–5.31 (m, 4 H, H2', 5'), 5.29 (s, br, 2 H, NH_2), 4.47–4.44 (m, 4 H, H3', 4'), 3.98–3.88 (m, 2 H, H5'), 1.67–0.53 (ss, 90 H, 6 Si(CH₃)₂C(CH₃)₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, C_6D_6): $\delta = 160.3$ (C6'), 160.1 (N=CH), 156.5 (C2'), 150.7 (C4'), 136.1, 133.1, 132.0 (arom. C), 131.6 (C2), 129.9 (C4), 128.3 (C10), 125.2 (C3), 124.1 (C9), 122.0 (C8'), 120.1 (C5'), 92.5 (Alkinyl-C), 87.9 (C1'), 85.9 (Alkinyl-C), 85.7 (C4''), 74.4 (C3''), 71.8 (C2''), 64.5 (C5''), 26.6, 25.9, 25.0 (SiMe₂C(CH₃)₃), 18.6, 18.1, 17.5 (SiMe₂CMe₃), –4.4, –4.6, –4.7, –4.8, –5.3 (Si(CH₃)₂CMe₃). FAB-MS: m/z 1527 [M $^+$], FAB-MS (Hochauflösung) ber. für $C_{76}H_{119}N_{12}O_{10}Si_6$: 1527.7788 [M $^+$ für **1**]; gef.: 1527.7752; FAB-MS 3054 (M $^+$ für das Dimer), FAB-MS (Hochauflösung) ber. für $C_{152}H_{238}N_{24}O_{20}Si_{12}$: 3054.550 (M $^+$ für das Dimer); gef.: 3054.549; korrekte Elementaranalyse.

2: Verbindung **1** (0.3 g, 0.2 mmol) wurde mit gesättigter Ammoniak-Lösung in Methanol/Chloroform (1:1, 20 mL) bei 100 °C in einem abgeschmolzenen Bombenrohr umgesetzt. Die Lösungsmittel wurden unter verminderter Druck an einem Rotationsverdampfer entfernt, und der Rückstand wurde über eine Silicagelsäule chromatographiert (7% MeOH in Chloroform als Eluens); man erhielt Verbindung **2** (0.15 g) in 52% Ausbeute. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 12.65$ (s, 2 H), 9.33 (s, 1 H), 8.57 (s, 1 H), 8.14 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.92 (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 7.54 (t, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 6.13 (d, $J = 5.1$ Hz, 2 H), 5.50 (br, 4 H), 5.19 (m, 2 H), 4.13 (d, $J = 3.9$ Hz, 2 H), 3.83 (m, 6 H), 0.96–0.63 (m, 90 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 159.1, 153.4, 151.8, 133.1, 131.9, 131.5, 131.2, 130.8, 128.3, 125.4, 124.0, 119.0, 116.8, 93.4, 88.8, 86.4, 82.6, 73.3, 71.0, 62.7, 25.9, 25.6, 24.9, 18.01, 17.8, 17.7, –4.6, –4.7, –4.9, –5.9, –6.0, –6.4. CI-MS: m/z 1472 [M $^+$], CIMS (Hochauflösung) ber. für $C_{74}H_{116}N_{10}O_{10}Si_6$: 1472.7492 (M $^+$ für **2**); gef.: 1472.7477.$

Eingegangen am 22. Dezember 1997 [Z11288]

Stichwörter: Basenpaarung • Guanosin • Molekulare Erkennung • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

- [1] S. Tirumala, J. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2669.
- [2] a) G. Laughlan, S. Swaminathan, A. I. H. Murchie, D. G. Norman, M. H. Moore, P. C. E. Moody, D. Lilley, B. Luisi, *Science* **1994**, *265*, 520; b) R. K. Robins, *Chem. Eng. News* **1986**, *64*(4), 28.
- [3] S. Metzger, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *11*, 1228.
- [4] J. T. Davis, S. Tirumala, J. R. Jenssen, E. Radler, D. Fabris, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4167.

- [5] D. Sen, W. Gilbert, *Nature* **1988**, *334*, 364.
- [6] Eine Vier-Zentren-Wasserstoffbrückenbindung wurde in einem Imidazol-substituierten Guanosin-Cytosin-Basenpaar beobachtet: N. V. Heeb, S. A. Benner, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *35*, 3045.
- [7] Ein modifiziertes Adenin, das Vier-Zentren-Wasserstoffbrückenbindungen mit Guanin bildet: G. A. Leonard, A. Guy, T. Brown, R. Teoulé, W. N. Hunter, *Biochemistry* **1992**, *31*, 8415; b) ein Uracyl, dessen Carbonylgruppe zwei N=H···O-Wasserstoffbrückenbindungen akzeptiert: R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 320.
- [8] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsved, B. J. B. Folmer, K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601.
- [9] M. W. Logue, K. Teng, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2549.
- [10] Im Massenspektrum der Verbindung **2** wurden schwache Signale beobachtet, die einem Dimer zuzuschreiben sind. Das Signal war jedoch nicht stark genug, um eine hochauflösende Analyse durchzuführen.
- [11] Die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** basiert auf Informationen, die aus COSY- und HMQC-Analysen (^1H - ^{13}C und ^1H - ^{15}N) erhalten wurden.
- [12] Ähnliche Verschiebungen wurden in $[D_6]\text{Benzol}$ und $[D_8]\text{Toluol}$ beobachtet. Unglücklicherweise erwiesen sich die Verbindungen **2**, **6** und **7** in diesen Lösungsmitteln als unlöslich. Deshalb wurden erste vergleichende Analysen in $CDCl_3$ durchgeführt.
- [13] Die breiten $^1\text{H-NMR}$ -Signale für die Aminogruppen in **2** in $CDCl_3$ sind eine Folge des schnellen Austausches zwischen den beiden Protonen, die nicht an Wasserstoffbrücken beteiligt sind. Weitere Unterstützung für diese Schlussfolgerung kam aus der Beobachtung, daß scharfe Signale, die den fraglichen Aminogruppen zugeordnet werden, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowohl von **7** (in $CDCl_3$), in dem keine Protonen zum Austausch vorhanden sind, als auch von **2** (in $[D_6]DMSO$), in dem beide NH_2 -Protonen an $[D_6]DMSO$ über H-Brücken gebunden sind, gefunden werden.
- [14] a) N. G. Williams, L. D. Williams, B. R. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7205; b) G. Gottarelli, S. Masiero, G. P. Spada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2555.
- [15] Mehrere Merkmale des 2D-ROESY-Spektrums von **1** in C_6D_6 sind erwähnenswert. Erstens bilden die intensiven Kreuzpeaks zwischen H1' bei $\delta = 6.7$ und H9 bei $\delta = 9.8$ sowie zwischen N=CH bei $\delta = 9.1$ und H5' bei $\delta = 5.3$ und 3.9 einen Beweis für die *syn*-Konformation der glycosidischen Bindung. Zweitens beweist das Auftreten von intensiven Kreuzpeaks zwischen dem Imino-NH bei $\delta = 13.6$ und dem wasserstoffbrückengebundenen Proton von NH_2 bei $\delta = 11.2$ in Verbindung mit dem Auftreten eines viel schwächeren Kreuzpeaks unter Einbeziehung dieses Imino-NH und des N=CH sowie die Abwesenheit eines Kreuzpeaks mit dem nicht wasserstoffbrückengebundenen Proton von NH_2 bei $\delta = 5.2$, daß die N=CH-Doppelbindung in der *cis*-Konfiguration vorliegt. Letztlich dient der intensive Kreuzpeak zwischen dem Imino-NH-Signal bei $\delta = 13.6$ und dem wasserstoffbrückengebundenen NH_2 -Proton bei $\delta = 11.2$ als Beweis für die Nähe dieser beiden Protonen.
- [16] a) Die *syn*-Konformation spielt wahrscheinlich auch eine kritische Rolle während der Synthese, weil nur sie erlaubt, daß die 8-Position optimal gegenüber einem nucleophilen Angriff durch seinen Kupplungspartner zugänglich ist. b) Sowohl eine *syn*-Konformation der glycosidischen Bindung als auch eine *cis*-Konfiguration der C=N-Doppelbindung werden auf der Basis von Ähnlichkeiten in NMR-Spektrum der Verbindung **6** zugeordnet.
- [17] Die Tatsache, daß die beiden freien Elektronenpaare des Carbonylsauerstoffatoms in die Wasserstoffbrückenbindungen einbezogen werden, trägt zu der Unpolarität von **1** bei.
- [18] J. L. Sessler, R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9808.
- [19] Die Unlöslichkeit von **1** unter den experimentellen Bedingungen schloß die Verwendung des noch stärker wasserstoffbrückengebundenen Lösungsmittels Wasser aus.
- [20] Die bei höheren Temperaturen beobachtete Koaleszenz ist das Resultat schneller Austauschreaktionen zwischen verschiedenen Zuständen der durch DMSO verursachten Solvatation der vier Amino-Protonen. Dies bewirkt eine gemittelte chemische Verschiebung für diese Protonen; bei tieferer Temperatur sind die relevanten Austauschprozesse jedoch auf der NMR-Zeitskala langsam genug, so daß Multiplett-Resonanzen beobachtet werden können.