

## Experimentelles

Synthese und Charakterisierung: Alle Arbeiten wurden in gereinigter  $\text{N}_2$ - oder Ar-Atmosphäre durchgeführt. **1**: 0.80 g La-Pulver (5.7 mmol), 1.48 g  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  [18] (2.8 mmol) und 1.00 g  $\text{HtBu}_2\text{pz}$  [19] (5.5 mmol) werden zusammen in 40 mL THF bei Raumtemperatur 2 Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert, bis ein Niederschlag ausfällt. Dessen Wiederauflösung durch Erwärmung und erneute Fällung durch Abkühlen auf Raumtemperatur ergibt 0.84 g **1** (55%) als weißes Pulver. Korrekte C, H, La-Analysen.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.13$  (m, 8 H,  $\beta$ -H (thf)), 1.39 (s, 54 H,  $t\text{Bu}$ ), 3.25 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8 H,  $\alpha$ -H (thf)), 6.37 (s, 3 H,  $\text{H}_4(\text{tBu}_2\text{pz})$ ); MS ( $\text{L} = \text{tBu}_2\text{pz}$ ):  $m/z$  676 ( $[\text{NdL}_3]^+$ , 0.3%), 661 ( $[\text{NdL}_3 - \text{Me}]^+$ , 0.3%), 479 ( $[\text{NdL}_2]^+$ , 0.8%), 481 ( $[\text{NdL}_2 - \text{MeH}]^+$ , 0.9%), 180 ( $[\text{LH}]^+$ , 20%), 165 ( $[\text{LH} - \text{Me}]^+$ , 100%); IR (Nujol/Fluorolube, nur starke Banden):  $\nu$  [cm $^{-1}$ ] = 2948, 2895, 2858, 1456, 1430, 1412, 1357, 1250, 1224, 1031, 1016, 993, 875, 787. **3** wird entsprechend hergestellt; **2** und **4** werden durch Umkristallisieren des nach dem Eindampfen der filtrierten Reaktionslösung erhaltenen Rückstands aus Pentan/THF bei  $-10^\circ\text{C}$  erhalten. Die Massenspektren von **2** und **4** entsprechen jenen von **1**, ihre IR-Spektren sind mit jenem von **1** identisch.

Reaktion von **2** mit HODpp: Zu einer *in situ* aus 0.68 g Nd-Pulver (4.7 mmol), 0.74 g  $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$  (1.4 mmol) und 0.50 g  $\text{HtBu}_2\text{pz}$  (2.8 mmol) in 40 mL THF frisch hergestellte Lösung von **2** wurde nach deren Filtration 0.68 g HODpp (2.8 mmol) zugefügt und kurz Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Konzentriert man die entstandene blaue Lösung auf ca. 8 mL, scheidet sich leicht blau gefärbtes **6** ab (0.78 g, 55% nach Herauslösen des gebildeten  $\text{HtBu}_2\text{pz}$  mit Petroläther; IR- und Massenspektren sind in Übereinstimmung mit denen einer authentischen Probe [20, 21]). Eindampfen des Filtrates liefert nochmals  $\text{HtBu}_2\text{pz}$  (IR-Identifizierung).

Eingegangen am 26. Januar 1993 [Z 5827]

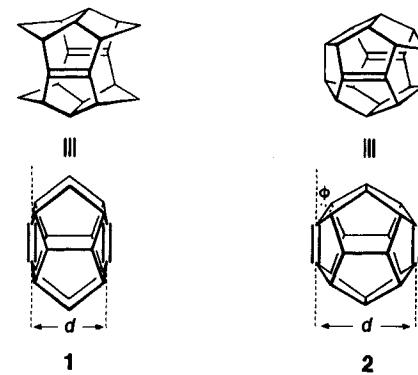
- [1] S. Trofimienko, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497–509.
- [2] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1553–1556.
- [3] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2653–2660.
- [4] H. Schumann, P. R. Lee, J. Loebel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1073–1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1033–1035.
- [5] G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, S. Nickel, S. N. Platts, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 613–621.
- [6] G. Bielang, Dissertation, Universität Hamburg, **1979**.
- [7] Kristalldaten von **2**:  $\text{C}_{41}\text{H}_{73}\text{N}_6\text{NdO}_2$ ,  $M_r = 826.3$ , luftempfindliche blaue Kristalle,  $(0.25 \times 0.15 \times 0.30 \text{ mm}^3)$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 976.0(1)$ ,  $b = 1972.7(3)$ ,  $c = 1179.6(2)$  pm,  $\beta = 98.76(1)^\circ$ ,  $V = 2244.7(5) \text{ } 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.222 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ , Enraf-Nonius-CAD-4, Vierkreis-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, ( $\omega$ -2 $\theta$ )-Scans,  $1 \leq 2\theta \leq 49^\circ$ , bei  $165 \text{ K}$ , 3671 unabhängige Reflexe, 3265 beobachtete ( $F_0 > 6\sigma(F_0)$ ) benutzt zur Verfeinerung (SDP-Software-Paket [8], SHELLX76 [9]). 450 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0398$ , Lorentz- und Polarisationskorrektur [10]. Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern, H-Positionen berechnet mit konstanten isotropen Temperaturfaktoren ( $U_{\text{iso},\text{H}} = 0.1118 \text{ \AA}^2$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57054, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] B. A. Frenz, Enraf, SDP-Plus Structure Determination Package, Version 3.0, Enraf-Nonius Delft, **1985**.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELLX 76, Programm for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, **1976**.
- [10] D. Walker, D. Stewart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 321–324.
- [11] Subtraktion des Ionenradius [12] eines achtfach koordinierten  $\text{Nd}^{3+}$ -Ions vom Nd-O-Abstand ergibt 134 pm; dies entspricht genau den Differenzen (134(5) pm) der Ln-O(thf)-Abstände von Organolanthanoidkomplexen mit Koordinationszahlen 7–10 [13] im Gegensatz zu den Differenzen (149–159 pm) in THF-Komplexen sterisch anspruchsvoller Lanthanoidaryloxide [14].
- [12] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [13] G. B. Deacon, P. I. MacKinnon, T. W. Hambley, J. C. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 91–97.
- [14] G. B. Deacon, T. Feng, S. Nickel, M. I. Ogden, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 671–683.
- [15] In  $\eta^2$ -Pyrazolato-Ln-Komplexen kann die Bindung als eine nicht gerichtete, ionische Wechselwirkung zwischen der N-N-Bindung und dem  $\text{Ln}^{3+}$ -Zentrum betrachtet werden [2].
- [16] K. S. Chong, S. J. Rettig, A. Stott, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 3090–3098.
- [17] Beispiele: P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1499–1501.
- [18] G. B. Deacon, R. N. M. Smith, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1982**, *18*, 1854–1855.
- [19] J. Elguero, E. Gonzalez, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 707–713.
- [20] G. B. Deacon, S. Nickel, P. MacKinnon, E. R. T. Tieckink, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1245–1257.
- [21] Eine Bande bei  $1069(\text{cm})^{-1}$  wurde im zitierten Spektrum [20] versehentlich vergessen.

## Elektronendelokalisierung durch den Dodecahedran-Käfig – ein $D_{2h}$ -symmetrisches 4c-3e-Radikalkation in einer strukturellen Grenzsituation \*\*

Von Klaus Weber, Horst Prinzbach\*, Reto Schmidlin, Fabian Gerson und Georg Gescheidt\*

Professor Herbert Zimmermann  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die jeweils sehr spezielle Käfigarchitektur der Diene **1** (7,8;12,19-Bissecoc-1,16-dodecahedradien, Pagodadien) und **2** (1,16-Dodecahedradien)<sup>[1, 2]</sup> mit ihren perfekt *syn*-periplanaren, parallelen C=C-Bindungen bedingt bemerkenswerte strukturelle und energetische Unterschiede<sup>[3]</sup>: Der Transanularabstand  $d$  zwischen den beiden  $\pi$ -Bindungen ( $\pi, \pi$ -Abstand) nimmt von 2.62 auf 3.52 Å, der Pyramidalisierungswinkel  $\phi$  der olefinischen Zentren von 9.9 auf 42.9°, die Diensspannung (MM2) von 25.3 auf 36.3 kcal mol $^{-1}$  zu<sup>[1–3]</sup>.



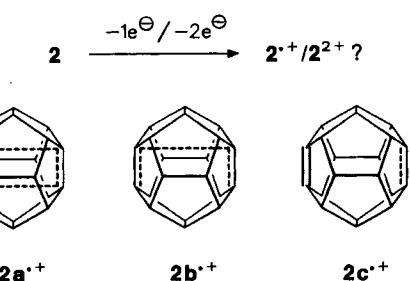
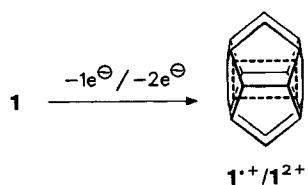
Wichtige Konsequenzen dieser Vorgaben zeigen sich bei **1**: Photo-[2 + 2]-Cycloaddition und homokonjugierte Bromaddition im Neutralmolekül<sup>[11]</sup> und vor allem leichte Ein- und Zweielektronenoxidation, begünstigt durch effektive cyclische Elektronendelokalisierung im resultierenden Radikalkation **1** $^{+}$  und Dikation **1** $^{2+}$  ( $\sigma$ -Homoaromatizität)<sup>[4–6]</sup>.

Von prinzipieller Bedeutung ist die Frage, ob auch die aus **2** resultierenden Ionen **2** $^{+}$  und **2** $^{2+}$  bei dem sehr viel größeren  $\pi, \pi$ -Abstand von ca. 3.5 Å noch von transanularer Elektronendelokalisierung (**2** $^{+}$ , **2** $^{+}$ ; **2** $^{2+}$ , **2** $^{2+}$ ) profitieren können. Die in **2** und in den Radikalkationen und Dikationen gegebene Grenzsituation für nichtbindende  $\pi, \pi$ -Wechselwirkungen<sup>[7]</sup> wird unter anderem dadurch unterstrichen, daß für **2** direkte Lichtanregung und Bromaddition – anders als bei **1** – nicht zur transanularen C-C-Bindungsbildung führt<sup>[11]</sup>.

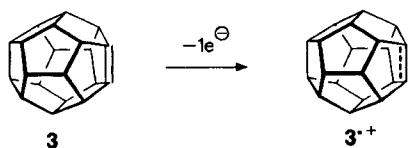
[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. K. Weber  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg  
Telefax: Int. + 761/203-2815

Dr. G. Gescheidt, Dipl.-Chem. R. Schmidlin, Prof. Dr. F. Gerson  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*\*] Anwendungen der ENDOR-Spektroskopie auf Radikalkationen in Freon-Matrizen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Wir danken Prof. Dr. E. Haselbach und Prof. Dr. T. Bally, Universität Fribourg, Schweiz, für die Möglichkeit der  $^{63}\text{Co}$ -Bestrahlungsversuche, Dr. P. Such, Bruker Analytische Meßtechnik, Rheinstetten, für die Aufnahme von ENDOR-Spektren über 35 MHz. – 10. Mitteilung: A. Arnold, U. Burger, F. Gerson, E. Kloster-Jensen, S. P. Schmidlin, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.



In dieser Zuschrift berichten wir über Herstellung und ESR-spektroskopische Charakterisierung des Radikalkations  $2^{\cdot+}$ . Als Referenzverbindung mit „lokalisierter“ Elektron (vgl.  $2c^{\cdot+}$ ) dient das Radikalkation des Monoens  $3^{\cdot+}$ <sup>[12]</sup>. Diese Studie wurde dadurch möglich, daß die außergewöhnlich deformierten und hoch reaktiven (gegen  $O_2$ ) Olefine  $2$  ( $\phi = 42.9^\circ$ ) und  $3$  ( $\phi = 43.5^\circ$ ) thermisch überraschend stabil und isolierbar sind.



Zunächst scheiterten alle Versuche,  $2^{\cdot+}$  und  $3^{\cdot+}$ , analog zu  $1^{\cdot+}$ , in fluider Phase zu erzeugen (elektrochemisch,  $AlCl_3$ , Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumyl-hexachloroantimonat)<sup>[13]</sup>; die  $\gamma$ -Bestrahlung der Verbindungen in Freon-Matrizes (<sup>60</sup>Co-Quelle, 77 K,  $CFCl_3$ ,  $CF_2ClFCl_2$  oder  $CF_3CCl_3$ ) war jedoch erfolgreich<sup>[14]</sup>. Die ESR-Spektren der rigidischen Lösungen von  $2^{\cdot+}$  (moosgrün) und  $3^{\cdot+}$  (farblos) sind in allen verwendeten Matrices durch  $g$ -Anisotropie gekennzeichnet ( $g_1 = 1.9881$ ,  $g_2 = 2.0039$ ,  $g_3 = 2.0329$ ) und bestehen folgerichtig aus drei Gruppen äquidistanter Linien (Abb. 1). Die Hyperfein-Kopplungskonstante  $a$  beträgt für  $2^{\cdot+}$  mit acht symmetriekäquivalenten  $\beta$ -Protonen durchschnittlich  $1.45 \pm 0.05$  mT, für  $3^{\cdot+}$  mit vier symmetriekäquivalenten  $\beta$ -Protonen durchschnittlich  $3.10 \pm 0.05$  mT. <sup>1</sup>H-ENDOR-Messungen bestätigen diese Werte. Alle ENDOR-Signale weisen eine Aufspaltung in eine parallele und eine senkrechte Komponente eines quasi-axialen Hyperfein-Tensors auf<sup>[15]</sup>. Die parallelen Komponenten von  $a$  haben stets einen größeren absoluten Betrag als die senkrechten und weisen damit auf ein für  $\beta$ -Protonen erwartetes positives Vorzeichen der Kopplungskonstanten hin<sup>[16]</sup>.

Für die Kopplungskonstanten  $a$  von  $\beta$ -Protonen gilt<sup>[17]</sup>:  $a_\beta = B \cdot \rho \cdot \cos^2 \theta$ , wobei  $B$  ein Proportionalitätsfaktor,  $\rho$  die Spinpopulation am benachbarten  $\pi$ -Zentrum und  $\theta$  der Diederwinkel zwischen der  $2p_z$ -Achse an diesem Zentrum und der  $C-H_\beta$ -Bindung ist. Der Faktor  $B$  wurde anhand der Kopplungskonstanten  $a_\beta = 1.72$  mT der Methylprotonen von Tetramethylethen<sup>[18]</sup> abgeschätzt. Da sich die Methylgruppen frei drehen können, beträgt der mittlere Wert

$\theta = 45^\circ$ , d.h.  $\cos^2 \theta = 0.5$ ; daraus folgt  $B = 6.88$  mT. Mit diesem  $B$ -Wert und den experimentell ermittelten Kopplungskonstanten  $a_\beta$  errechnet sich  $\theta$  für  $2^{\cdot+}$  zu  $23^\circ$  ( $\rho = 0.25$ , Spinpopulation gleichmäßig über vier  $\pi$ -Zentren verteilt) und für  $3^{\cdot+}$  zu  $18^\circ$  ( $\rho = 0.5$ , Spinpopulation gleichmäßig über zwei  $\pi$ -Zentren verteilt). Diese Diederwinkel stimmen

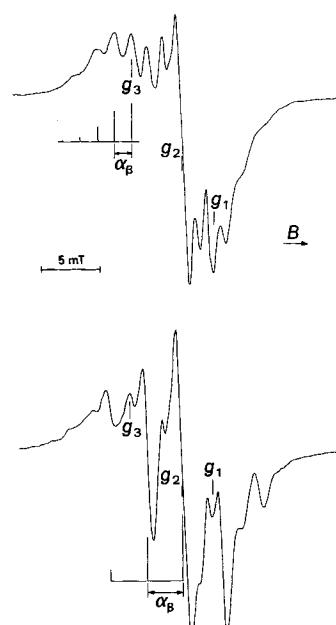


Abb. 1. ESR-Spektren der Radikalkationen  $2^{\cdot+}$  (oben) und  $3^{\cdot+}$  (unten).

gut mit den für  $2a^{\cdot+}$  und  $3^{\cdot+}$  berechneten überein ( $\theta(2a^{\cdot+}) = 19^\circ$ ,  $\theta(3^{\cdot+}) = 21^\circ$ ; MMX-Kraftfeld<sup>[19]</sup>, anschließend UHF-AM1-Methode<sup>[20]</sup> für die Radikalkationen). Vergleichbar gut ist die Übereinstimmung für die experimentell ermittelten und INDO-berechneten Kopplungskonstanten<sup>[21]</sup>: für  $2a^{\cdot+}$  1.45 versus 1.68 mT, für  $3^{\cdot+}$  3.10 versus 3.29 mT. Das SOMO von  $2a^{\cdot+}$  hat in der Tat den  $\pi_-$ -Charakter, der für das HOMO im frühen Stadium der „symmetrieverbotenen“ Dimerisierung zweier Ethenmoleküle erwartet wird (Abb. 2).

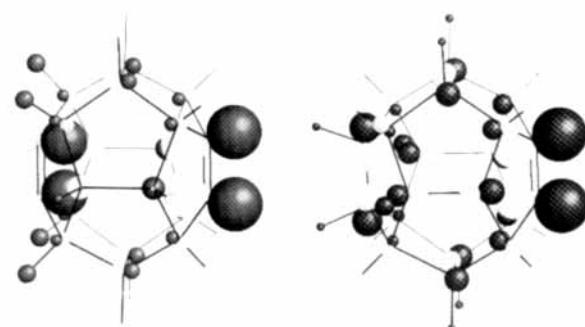


Abb. 2. Höchstes besetztes Molekülorbital (SOMO) von  $2a^{\cdot+}$  (links) und  $3^{\cdot+}$  (rechts).

Wie  $1^{\cdot+}$  ( $a_\beta = 1.544$  mT) liegt  $2^{\cdot+}$  auf der Hyperfein-Zeitskala in der delokalisierten  $D_{2h}$ -symmetrischen Struktur  $2a^{\cdot+}$  vor. Nach UHF-AM1-Rechnungen sind im Vergleich zu  $2$  in  $2a^{\cdot+}$  der  $\pi, \pi$ -Abstand (3.53 Å) nahezu unverändert, die Pyramidalisierung ( $\phi = 47.3^\circ$ ) um ca.  $4^\circ$  größer (die Rigidität des vielfach versteiften Dodecahedrane Skeletts ver-

hindert die im Vergleichspaar  $\mathbf{1}/\mathbf{1}^+$  mögliche Kompression des Käfigs) und die olefinischen Bindungen geringfügig länger (1.33 vs. 1.35 Å). Für  $\mathbf{3}^+$  ergibt sich gegenüber  $\mathbf{3}$  eine sehr viel stärkere Änderung der Pyramidalisierung ( $\phi = 51.3^\circ$ ) und der Länge der olefinischen Bindung (1.43 Å). Die in  $\mathbf{2a}^+$  signifikant kleinere „through-space“-Homokonjugation<sup>[22]</sup> und die wesentlich größere Spannungsenergie ( $E_{\text{str}}(\mathbf{2}) = 105.3$ ,  $E_{\text{str}}(\mathbf{1}) = 73.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) spiegeln sich in der deutlich geringeren Persistenz – im Vergleich zu  $\mathbf{1}^+$  – wider (2 Tage bei 293 K vs. 2 Tage bei 77 K in Freon-Matrizes, 1–2 Stunden bei Temperaturen um 110 K). „Through-bond“-Konjugation dürfte im Hinblick auf die Koeffizientensituation im SOMO des Radikalkations unbedeutend sein. Quantifizierbare experimentelle Informationen zur Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Bindungen in  $\mathbf{2}$  werden von Photoelektronenspektren und elektrochemischen Messungen erwartet<sup>[23]</sup>.

Eingegangen am 14. Januar 1993 [Z 5807]

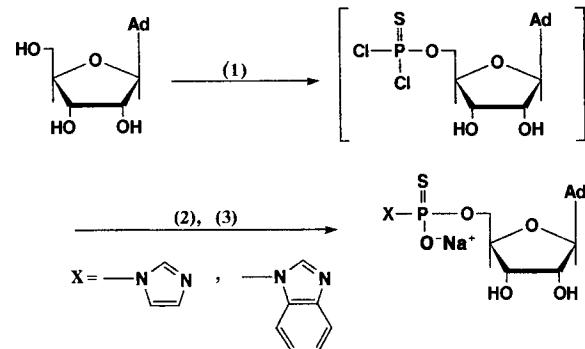
- [1] W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *The Pagodane Route to Dodecahedrane in Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, 1990, S. 353–405; W.-D. Fessner, B. A. R. C. Murty, P. R. Spurr, R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1697–1717; B. A. R. C. Murty, R. Pinkos, P. R. Spurr, W.-D. Fessner, G. Lutz, H. Fritz, D. Hunckler, H. Prinzbach, *ibid.* **1992**, 125, 1719–1739.
- [2] J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 105–109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 95–99.
- [3] G. Szejtli in *Reactive Intermediates* (Hrsg.: R. A. Abramovitch), Plenum, New York, 1983, Kap. 3, S. 299; P. M. Warner, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1067; W. T. Borden, *ibid.* **1989**, 89, 1095; W. Luef, R. Keese, *Top. Stereochim.* **1991**, 231.
- [4] H. Prinzbach, B. A. R. C. Murty, W.-D. Fessner, J. Mortensen, J. Heinze, G. Gescheidt, F. Gerson, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 488–490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 457–458.
- [5] D. Elsässer, K. Hassenrück, H.-D. Martin, B. Mayer, G. Lutz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2863–2869.
- [6] G. K. S. Prakasch, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7764–7772; R. Herges, P. von R. Schleyer, M. Schindler, W.-D. Fessner, *ibid.* **1991**, 113, 3649–3656.
- [7] H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 281–313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 283; R. Gleiter, W. Schäfer, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 369–375; R. Herges, Universität Nürnberg-Erlangen, persönliche Mitteilung; vgl. den kleinsten  $\pi, \pi$ -Abstand in *p*-Cyclophanen (ca. 3.0 Å)[8], Graphit (ca. 3.35 Å)[9] und aggregierten Porphyrinen (3.2–3.6 Å)[10].
- [8] K. Lonsdale, H. J. Milledge, K. V. Rao, *Proc. R. Soc. London A* **1960**, 255, 82; H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1972**, 16, 1733.
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGruyter, Berlin, 1985, S. 701.
- [10] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525–5534.
- [11] K. Weber, Dissertation, Universität Freiburg, 1993; J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, J. Wörth, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10213–10231.
- [12] K. Weber, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 619–622.
- [13] Das Dodecahedral-Radikal konnte bislang nicht direkt nachgewiesen werden (ESR, 170 K, Cyclopropan): L. A. Paquette, D. R. Lagerwall, H.-G. Korth, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5413–5419.
- [14] T. Shida, E. Hasselbach, T. Bally, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 180–186; M. C. R. Symons, *Chem. Soc. Rev.* **1984**, 13, 393.
- [15] Je nach Art der verwendeten Matrix verursachen die Sätze von acht ( $\mathbf{2}^+$ ) und vier ( $\mathbf{3}^+$ )  $\beta$ -Protonen einzelne oder mehrere, eng nebeneinander liegende ENDOR-Signale, was auf eine Mediumbedingte Symmetriereduzierung hinweist. Für  $\mathbf{2}^+$  erscheinen die Signale zwischen 32 und 38 MHz und entsprechen  $\frac{1}{2}a + v_H$ , worin  $a$  die Kopplungskonstante in MHz und  $v_H = 14.56$  MHz die Frequenz des freien Protons ist (die dazugehörigen Signale für  $\frac{1}{2}a - v_H$  zwischen 3 und 9 MHz sind aus apparativen Gründen zu schwach, um detektiert zu werden). Für  $\mathbf{3}^+$  werden die Signale sowohl für  $\frac{1}{2}a + v_H$  als auch für  $\frac{1}{2}a - v_H$  bei 57–60 bzw. 28–31 MHz beobachtet. Die durchschnittlichen  $\alpha$ -Werte betragen 41 MHz oder 1.45 mT für  $\mathbf{2}^+$  sowie 87 MHz oder 3.10 mT für  $\mathbf{3}^+$ . Für beide Radikalkationen erscheinen im Bereich von 9 bis 22 MHz ( $v_H \pm \frac{1}{2}a$ ) weitere Signale, die kleinere Kopplungen ( $a < 13$  MHz oder 0.46 mT) anzeigen. Die Zuordnung dieser Werte zu distanteren Sätzen äquivalenter Protonen ist problematisch. Zur ENDOR-Technik: H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, Weinheim, 1988.

- [16] A. Arnold, U. Burger, F. Gerson, E. Kloster-Jensen, S. P. Schmidlin, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; F. Gerson, *High Resolution ESR-Spectroscopy*, Verlag Chemie/Wiley, Weinheim/New York, 1970.
- [17] C. Heller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 1535–1539.
- [18] T. Shida, Y. Egawa, H. Kubodera, T. Kato, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 5963–5970.
- [19] PC Model, Version 430, Serena Software, Bloomington, IN, 1990–1991.
- [20] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902–3909.
- [21] J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [22] D. Elsässer, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1991. Wir danken Prof. Dr. H.-D. Martin für diese Information.
- [23] Laufende Untersuchungen mit Prof. Dr. H.-D. Martin, Dr. B. Mayer (Düsseldorf) und Prof. Dr. J. Heinze (Freiburg).

## UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-katalysierte Oligothioadenylat-Synthese mit hoher Regio- und Stereoselektivität\*\*

Von *Masamitsu Shimazu, Kazuo Shinozuka* und *Hiroaki Sawai*\*

Phosphortioatanaloga von Oligonucleotiden mit einer definierten Konfiguration am Phosphoratom sind für die Erforschung des stereochemischen Verlaufs enzymatischer Reaktionen<sup>[1]</sup> und für die Entwicklung neuer Chemotherapeutica<sup>[2]</sup> von Bedeutung. Einige dieser Analoga, die 2'-5'-Oligothioadenylate, sind anti-HIV-aktiv<sup>[3]</sup> und aktivieren die 2'-5'-Oligoadenylat-abhängige Endoribonuclease (RNase L), die den Abbau von mRNA induziert<sup>[4]</sup>. Enzymatisch werden 2'-5'-Oligothioadenylate mit Rp-Konfiguration von der 2'-5'-Oligoadenylat-Synthetase aus Sp-ATP<sub>S</sub> hergestellt<sup>[5]</sup>. Die chemische Synthese von 2'-5'-Oligothioadenylaten mit unterschiedlichen Thiophosphoryl-Konfigurationen gelang mit den herkömmlichen Phosphittriester-<sup>[6]</sup> und Hydrogenphosphonatverfahren<sup>[7]</sup>. 1989 hatten wir gezeigt, daß die Polymerisation von Adenosin-5'-thiophorimidazolid ImpA zu 2'-5'-Oligoadenylaten in wässriger Lösung durch UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Salze äußerst wirkungsvoll katalysiert wird<sup>[8]</sup>. Durch den Einsatz von Adenosin-5'-thiophorimidazolid Imp(S)A wäre es möglich, den stereochemischen Verlauf der UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-katalysierten Polymerisation zu untersuchen und biologisch aktive 2'-5'-Oligothioadenylate herzustellen. Wir berichten nun, daß die Katalyse durch UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ionen eine



Schema 1. Synthese der Adenosin-5'-thiophorimidazolid Xp(S)A. (1)  $\text{PCl}_3$  in  $(\text{EtO})_3\text{PO}$ , (2) Imidazol oder Benzimidazol. (3) Hydrolyse im schwach Alkalischen.

[\*] Prof. Dr. H. Sawai, M. Shimazu, Dr. K. Shinozuka  
Department of Chemistry, Faculty of Engineering  
Gunma University  
Kiryu, Gunma 376 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur und von der Aji no Moto Company gefördert. Wir danken Dr. Leslie E. Orgel für Anmerkungen zum Manuskript.