

Ladung und Potential: Arene als Oxidantien**

Robert Weiß*, Robert May und Bernd Pomrehn

Der Austausch neutraler durch kationische Substituenten gelingt mit der von uns entwickelten Trimethylsilyltriflat-assistierten Poly-oniosubstitution sowohl bei anorganischen wie bei organischen Systemen und steigert deren Elektrophilie und Elektronenaffinität markant^[1-5]. Die kationischen Substituenten entfalten dabei ihre aktivierende Wirkung ganz überwiegend über ihren elektrostatischen Feldeffekt. Kürzlich haben wir über die erste Per-oniosubstitution am Hexafluorbenzol mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als vorläufigem Höhepunkt dieser Entwicklung berichtet^[6]. Wir stellten uns die Frage, ob die elektrostatische Aktivierung der Elektronenaffinität aromatischer Systeme soweit gesteigert werden kann, daß deren „antiaromatische“ (LUMO-gefüllte) Reduktionsprodukte als thermodynamisch stabile Verbindungen existenzfähig sind und hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften untersucht werden könnten. Dies würde der Chemie auch konventioneller aromatischer Verbindungen neue Perspektiven eröffnen.

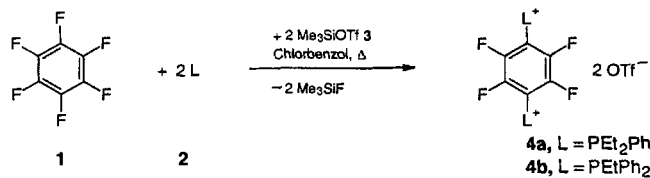
Das Rezept, Arene durch elektrostatische Aktivierung zu möglichst starken Oxidantien zu machen, orientiert sich an den elementaren Gegebenheiten des Coulomb-Gesetzes:

- 1) Fixierung der strukturell vorgegebenen maximalen Zahl von Oniosubstituenten am organischen π -Elektronensystem (Per-oniosubstitution),
- 2) Verwendung von Oniumzentren möglichst hoher Elektropositivität zur Erzeugung hoher Polstärken,
- 3) möglichst kurze Abstände der positiven Pole vom organischen System.

Für einen gegebenen Strukturtyp besteht beim Kriterium 1) keine Wahlfreiheit mehr. Angesichts der Kriterien 2) und 3) ist jedoch abzuwägen, ob die Verwendung eines Elements der ersten Achterperiode als Oniumzentrum eine effizientere elektrostatische Wirkung entfaltet als ein isoelektronisches aus einer höheren Achterperiode, weil die Entwicklung der positiven Ladung des Oniumzentrums und dessen Abstand vom Zentralsystem bei diesem Vergleich invers verläuft. Semiempirische Rechnungen zeigen, daß Phosphoniosubstituenten für unseren Zweck wesentlich effizienter sind als Triorganoammoniosubstituenten^[7]. Dies ist in Einklang mit der vergleichsweise höheren Stabilität von Phosphonium- relativ zu Ammoniumyliden.

Beim Versuch, mit dem Reagenspaar $\text{PR}_3/\text{Me}_3\text{SiOTf}$ (Tf = Trifluormethansulfonyl) an Hexafluorbenzol **1** eine Per-oniosubstitution zu erreichen, konnte unter einer Vielzahl von Bedingungen nur das 1,4-bis-phosphoniosubstituierte System **4a, b** erhalten werden (Schema 1)^[8].

Im Cyclovoltammogramm werden für die Salze **4a, b** bei bemerkenswert positiven Potentialen zwei quasireversible Redoxstufen detektiert (Tabelle 1)^[9]. Trotz der relativ hohen Elektro-



Schema 1. Synthese 1,4-bis-phosphoniosubstituierter Benzolderivate.

[*] Prof. Dr. R. Weiß, Dr. R. May, Dr. B. Pomrehn
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/859132

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

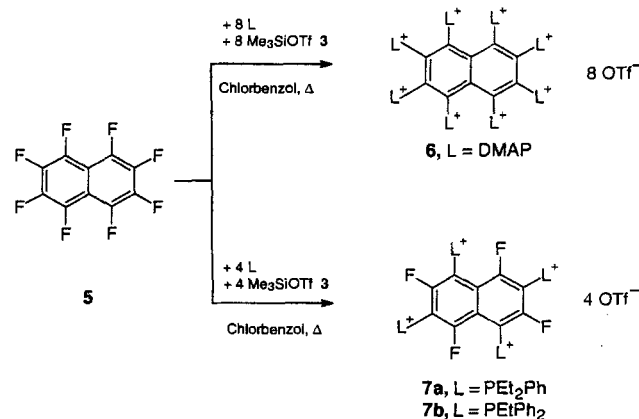
Tabelle 1. Halbstufenpotentiale poly-oniosubstituierter Arene [a].

Verb. [9]	1. Reduktion [V]	2. Reduktion [V]
4a	- 0.83 (q)	- 1.46 (q)
4b	- 0.76 (q)	- 1.36 (q)
6	0.04 (q)	- 0.09 (i)
7a	0.03 (r)	- 0.19 (r)
7b	0.14 (r)	- 0.06 (r)
9a	0.60 (r)	- 0.04 (r)
10	0.80 (r)	0.14 (r)

[a] r = reversibel, q = quasireversibel, i = irreversibel.

nenaffinität von **4a, b** sind diese Salze für eine weitere nucleophile Substitution nicht aktiviert. Dies steht in deutlichem Gegensatz zur analogen Substitution von Hexafluorbenzol durch DMAP, welche unter Autoaktivierung zum per-oniosubstituierten Produkt führt^[6]. Neben sterischen dürften auch elektronische Effekte hierfür verantwortlich sein. Nach PM3-Rechnungen ist das LUMO von **4a, b** überwiegend auf den zu den Phosphoniosubstituenten α -ständigen C-Atomen lokalisiert, so daß die elektronischen Voraussetzungen für eine weitere Oniosubstitution ungünstig sind.

Die bislang unbekannte Per-oniosubstitution an Naphthalin sollte wegen der höheren Zahl von kationischen Substituenten und der inhärent höheren Elektronenaffinität von Naphthalin zu einer weiteren Steigerung der Elektronenaffinität relativ zu den analogen Benzolderivaten führen. Mit dem Reagenspaar DMAP/ Me_3SiOTf gelang uns ausgehend von Octafluornaphthalin **5** nun auch erstmals eine Per-oniosubstitution im Naphthalinsystem. In nahezu quantitativer Ausbeute läßt sich so das octakationische Salz **6** als stabile, wasserlösliche, hellgelbe Verbindung isolieren (Schema 2). Ersatz von DMAP durch tertiäre



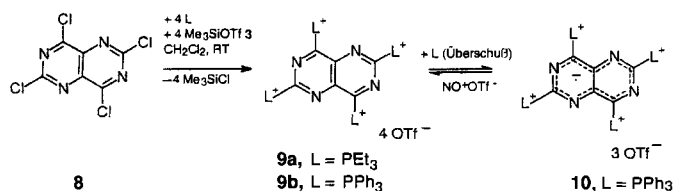
Schema 2. Octa- und Tetra-oniosubstitution von Octafluornaphthalin.

Phosphane führte unter sonst gleichen Bedingungen in guten Ausbeuten ausschließlich zu den Tetrasubstitutionsprodukten **7a, b**, bei denen F- und Triorganophosphoniosubstituenten entlang der Peripherie des Naphthalinkerns alternieren. Untersuchungen zur Regiochemie der $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ -Reaktion an Octafluornaphthalin lassen vermuten, daß dabei die Substitutionen an C-2/C-6 denen an C-4/C-8 vorausgehen^[10]. Ein Zusammenspiel sterischer und elektronischer Faktoren verhindert offenbar wie im Benzolsystem die Per-oniosubstitution durch Phosphoniosubstituenten.

Elektrochemische Messungen der Salze **6** und **7a, b** belegen eine für benzoide aromatische Verbindungen präzedenzlos hohe Elektronenaffinität (vgl. Tabelle 1). Bemerkenswerterweise ent-

falten dabei vier Triorganophosphoniosubstituenten hinsichtlich der Redoxpotentialsteigerung die gleiche Wirkung wie acht Pyridiniosubstituenten – ein erwarteter Trend (siehe oben) angesichts der höheren Befähigung der Phosphoniosubstituenten zur Carbanionstabilisierung. Die tetraphosphoniosubstituierten Salze **7a**, **b** repräsentieren die Ox-Formen eines neuartigen, vollständig reversiblen zweistufigen Redoxsystems, dessen Oxidationskraft der von Chloranil ähnelt^[11].

Gemäß PM3-Modellrechnungen sollte der Ersatz der CF-Gruppen durch N in Salzen des Typs **7a**, **b** zu einer nochmaligen deutlichen Erhöhung der Elektronenaffinität führen^[7]. Dies konnte experimentell bestätigt werden. Umsetzung des Tetrachlorpyrimido[5,4-*d*]pyrimidins^[12] **8** mit 4 Moläquivalenten $\text{PEt}_3/\text{Me}_3\text{SiOTf}$ lieferte glatt das entsprechende tetra-oniosubstituierte Salz **9a** (Schema 3)^[13].



Schema 3. Oniosubstitution von Tetrachlorpyrimido[5,4-*d*]pyrimidin. RT = Raumtemperatur.

Diese „aromatische“ Verbindung ist die Ox-Form eines vollständig reversiblen zweistufigen Redoxsystems (Tabelle 1) und hat mit einem Halbstufenpotential von 0.60 V (vs. Ag/AgCl) für den Übergang Ox/Sem mindestens die Oxidationskraft von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) als einem der stärksten in der organischen Synthese verwendeten organischen Oxidationsmittel^[11]. Bedingt durch die weiter zunehmende positive Ladung am Phosphorzentrum beim Ersatz von Alkyl durch Aryl^[8b] ist das beim analogen Einsatz von PPh_3 als Nucleophil primär entstehende Salz **9b** bereits so elektronenaffin, daß es durch Phosphan im Überschuß quantitativ zum neuartigen Trikationradikalsalz **10** reduziert wird. Letzteres ist ein tiefgrünes isolierbares Salz, welches vollständig charakterisiert wurde, unter anderem auch durch ein hochaufgelöstes ESR-Spektrum. Mit einem starken Oxidationsmittel wie NO^+ läßt sich **10** wieder in **9b** umwandeln. Das gemessene Halbstufenpotential für diese Umwandlung von 0.80 V (vs. Ag/AgCl) etabliert diese Verbindung als bislang stärkstes „aromatisches Oxidans“ überhaupt. Rechnungen zeigen, daß die Ladungsverteilung in den antiaromatischen Red-Formen der Polyphosphoniosalze **4**, **7**, **9** durch eine maximale Ladungspaarung im Sinne der bis-ylidischen Grenzstrukturen **A** und **B/C** gekennzeichnet sind (Abb. 1).

Die Lage der zugehörigen Redoxpotentiale und die Reversibilität der entsprechenden Reduktionsschritte (vgl. Tabelle 1) eröffnet die Aussicht, derartige Systeme auf einfache Weise chemisch zu erzeugen. Mit der Synthese der Sem-Form **10** ist bereits ein erster Schritt in diese Richtung getan. Wegen der offensicht-

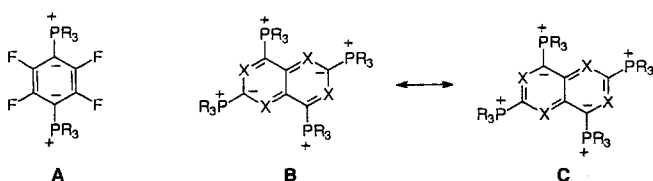


Abb. 1. Bis-ylidische Grenzstrukturen der Red-Formen. X = CF, N.

lichen strukturellen Analogie zu den entsprechenden Chinonen bezeichnen wir die Red-Formen **A–C** als „Chinobisylide“^[14]. Die kontrollierte reduktive Erzeugung von geeigneten Vertretern dieser Stoffklasse ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter N_2 und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Von allen Verbindungen liegen korrekte C,H,N-Analysen vor.

4a, b: Zu einer Lösung von 1 mmol **1** in 20 mL Chlorbenzol gibt man 2 mmol **3** und 2 mmol PEt_2Ph bzw. PEtPh_2 und rührt die Lösung unter Rückfluß. Nach 24 h (**4a**; bzw. 72 h für **4b**) wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, mit 5 × 5 mL Et_2O gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet.

4a: Ausbeute: 99%; $^1\text{H-NMR}$ (400.05 MHz, $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CF}_3\text{COOD}$, 21 °C, TMS): δ = 7.95 (m, 6H; H-2/H-4/H-6, Phenyl), 7.80 (m, 4H; H-3/H-5, Phenyl), 3.20 (m, 8H; CH_2), 1.38 (dt, $^3J(\text{H,P})$ = 22.21 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 7.56 Hz, 12H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CF}_3\text{COOD}$, 21 °C, TMS): δ = 150.27 (dm, $^1J(\text{C,F})$ = -255.5 Hz; C2/C3/C5/C6, Benzol), 137.54 (s; C4, Phenyl), 133.61 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 9.2 Hz; C2/C6, Phenyl), 132.03 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 12.8 Hz; C3/C5, Phenyl), 121.67 (q, $^1J(\text{C,F})$ = -319.8 Hz; CF_3), 116.40 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 84.5 Hz; C1, Phenyl), 109.43 (dm, $^1J(\text{C,P})$ = 84.5 Hz; C1/C4, Benzol), 15.65 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 49.7 Hz; CH_2), 6.09 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 3.7 Hz; CH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (161.7 MHz, $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CF}_3\text{COOD}$, 21 °C, ext. H_3PO_4): δ = 35.53 (s).

4b: Ausbeute: 50%; $^1\text{H-NMR}$ (400.05 MHz, $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CF}_3\text{COOD}$, 23 °C, TMS): δ = 7.99 (m, 12H; H-2/H-4/H-6, Phenyl), 7.85 (m, 8H; H-3/H-5, Phenyl), 3.54 (m, 4H; CH_2), 1.41 (dt, $^3J(\text{H,P})$ = 22.70 Hz; $^3J(\text{H,H})$ = 7.33 Hz; 6H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CF}_3\text{COOD}$, 23 °C, TMS): δ = 150.14 (dm, $^1J(\text{C,F})$ = -265.7 Hz; C2/C3/C5/C6, Benzol), 137.83 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 11.1 Hz; C2/C6, Phenyl), 134.82 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 11.1 Hz; C2/C6, Phenyl), 132.14 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 12.9 Hz; C3/C5, Phenyl), 121.71 (q, $^1J(\text{C,F})$ = -318.0 Hz; CF_3), 115.80 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 88.3 Hz; C1, Phenyl), 110.65 (dm, $^1J(\text{C,P})$ = 88.3 Hz; C1/C4, Benzol), 19.36 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 49.7 Hz; CH_2), 6.94 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 5.5 Hz; CH_3); $^{31}\text{P-NMR}$ (161.7 MHz, $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CF}_3\text{COOD}$, 23 °C, ext. H_3PO_4): δ = 26.71 (s).

6: Zu einer Lösung von 0.149 g **5** (0.55 mmol) in 20 mL Chlorbenzol gibt man 0.80 mL **3** (4.43 mmol) und 0.605 g **6** (4.95 mmol) und rührt die Lösung unter Rückfluß. Nach 12 h wird der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit 4 × 5 mL CH_2Cl_2 gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.24 g (98%); $^1\text{H-NMR}$ (400.05 MHz, CD_3CN , 24 °C, TMS): δ = 8.05 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.57 Hz, 8H; H-2/H-6), 7.83 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.57 Hz, 8H; H-2/H-6), 6.87 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.57 Hz, 8H; H-3/H-5), 6.86 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.57 Hz, 8H; H-3/H-5), 3.24 (s, 24H; CH_3), 3.20 (s, 24H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3CN , 24 °C, TMS): δ = 157.30 (s; C4, DMAP), 156.81 (s; C4, DMAP), 142.29 (s; C2/C6, DMAP), 140.42 (s; C2/C6, DMAP), 140.37 (s; C1/C4/C5/C8, Naphthalin), 138.49 (s; C2/C3/C6/C7, Naphthalin), 131.34 (s; C9/C10, Naphthalin), 121.88 (q, $^1J(\text{C,F})$ = -319.9 Hz; CF_3), 110.86 (s; C3/C5, DMAP), 110.70 (s; C3/C5, DMAP), 41.80 (s; CH_3), 41.60 (s; CH_3); $^{19}\text{F-NMR}$ (470.4 MHz, CD_3CN , 20 °C, C_6F_6): δ = -77.9 (s; CF_3).

7a, b: Zu einer Lösung von 0.5 mmol **5** in 20 mL Chlorbenzol gibt man 2 mmol **3** und 2 mmol PEt_2Ph bzw. PEtPh_2 und rührt die Lösung unter Rückfluß. Nach 48 h wird die entstandene Emulsion auf -20 °C abgekühlt, die Bildung des Niederschlags durch Zugabe von 20 mL Et_2O vervollständigt, der Niederschlag abfiltriert, mit 5 × 5 mL Et_2O gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet.

7a: hellgelbes Pulver; Ausbeute: 95%; $^1\text{H-NMR}$ (400.05 MHz, CD_3CN , 24 °C, TMS): δ = 7.85 (m, 8H; H-2/H-6, Phenyl), 7.73 (m, 4H; H-4, Phenyl), 7.67 (m, 8H; H-3/H-5, Phenyl), 2.85 (m, 16H; CH_2), 1.06 (dt, $^3J(\text{H,P})$ = 21.73 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 7.57 Hz, 12H; CH_3), 1.01 (dt, $^3J(\text{H,P})$ = 22.22 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 7.32 Hz, 12H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3CN , 24 °C, TMS): δ = 167.65 (dd, $^1J(\text{C,F})$ = -262.9 Hz, $^2J(\text{C,F})$ = 10.1 Hz; C4/C8, Naphthalin), 166.26 (dm, $^1J(\text{C,F})$ = -270.3 Hz; C2/C6, Naphthalin), 136.82 (d, $^4J(\text{C,P})$ = 3.7 Hz; C4, Phenyl), 135.99 (s; C4, Phenyl), 133.39 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 11.0 Hz; C2/C6, Phenyl), 132.27 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 9.2 Hz; C2/C6, Phenyl), 131.63 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 12.8 Hz; C3/C5, Phenyl), 131.46 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 12.9 Hz; C3/C5, Phenyl), 129.88 (m; C9/C10, Naphthalin), 121.92 (q, $^1J(\text{C,F})$ = -319.9 Hz; CF_3), 120.01 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 86.4 Hz; C1, Phenyl), 116.31 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 84.6 Hz; C1, Phenyl), 106.46 (m; C3/C7, Naphthalin), 102.26 (dd, $^1J(\text{C,P})$ = 75.3 Hz, $^2J(\text{C,F})$ = 19.4 Hz; C1/C5, Naphthalin), 17.78 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 44.1 Hz; CH_2), 15.40 (d, $^1J(\text{C,P})$ = 47.8 Hz; CH_2), 6.64 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 3.7 Hz; CH_3), 6.11 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 5.5 Hz; CH_3); $^{19}\text{F-NMR}$ (470.4 MHz, CD_3CN , 20 °C, C_6F_6): δ = -78.0 (s, 12F; CF_3), -74.8 (m, 2F; F-4/F-8), -67.9 (m, 2F; F-2/F-6); $^{31}\text{P-NMR}$ (161.7 MHz, CD_3CN , 20 °C, ext. H_3PO_4): δ = 42.98 (dd, $^3J(\text{P,F})$ = 18.4 Hz; $^3J(\text{P,F})$ = 8.2 Hz; P-3/P-7), 35.71 (d, $^3J(\text{P,F})$ = 6.2 Hz; P-1/P-5).

7b: helloranges Pulver; Ausbeute: 88%; $^1\text{H-NMR}$ (400.05 MHz, CD_3CN , 21 °C, TMS): δ = 7.85–7.62 (m, 40H; Phenyl), 3.33 (m, 8H; CH_2), 1.11 (m, 12H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_3CN , 21 °C, TMS): δ = 137.19 (s; C4, Phenyl), 136.69 (s; C4, Phenyl), 133.34 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 11.0 Hz; C2/C6, Phenyl), 132.55 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 11.1 Hz; C2/C6, Phenyl), 131.66 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 14.7 Hz; C3/C5, Phenyl), 130.70 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 12.9 Hz; C3/C5, Phenyl), 129.66 (m; C9/C10, Naphthalin),

121.92 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = -319.9$ Hz; CF_3), 119.10 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 86.4$ Hz; C1, Phenyl), 115.57 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 84.6$ Hz; C1, Phenyl), 103.72 (m; C3/C7, Naphthalin), 101.18 (m; C1/C5, Naphthalin), 18.53 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 51.5$ Hz; CH_3), 17.44 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 53.3$ Hz; CH_3), 8.21 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 5.5$ Hz; CH_3), 7.09 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 3.7$ Hz; CH_3); ^{19}F -NMR (470.4 MHz, CD_3CN , 20 °C, C_6F_5): $\delta = -78.0$ (s, 12 F; CF_3), -69.0 (m, 2 F; F-4/F-8), -66.6 (m, 2 F; F-2/F-6); ^{31}P -NMR (161.7 MHz, CD_3CN , 20 °C, ext. H_3PO_4): $\delta = 32.63$ (d, $^3J(\text{P},\text{F}) = 18.2$ Hz; P-3/P-7), 26.07 (d, $^3J(\text{P},\text{F}) = 4.1$ Hz; P-1/P-5).

9a: Man suspendiert 1 mmol **9** in 30 mL CH_2Cl_2 und gibt 4 mmol **3** hinzu. Anschließend tropft man zu der Mischung 4 mmol PEt_3 , gelöst in 10 mL CH_2Cl_2 . Man rührt noch 12 h bei Raumtemperatur, filtriert den entstandenen hellgrünen Niederschlag ab, wäscht mit 3×5 mL CH_2Cl_2 nach und trocknet 12 h im Hochvakuum. Ausbeute: 62%; ^1H -NMR (399.65 MHz, CD_3CN , 20 °C, TMS): 2.85 (m, 24 H; CH_2), 1.29 (m, 36 H; CH_3).

10: Man suspendiert 1 mmol **9** in 20 mL CH_2Cl_2 und gibt 4 mmol **3** hinzu. Anschließend tropft man zu der Mischung 6 mmol PPh_3 , gelöst in 20 mL CH_2Cl_2 . Man rührt noch 12 h bei Raumtemperatur, fällt dann durch Zugabe von 100 mL Et_2O einen grünen Niederschlag, der abfiltriert, mit 3×5 mL Et_2O gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 69%; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 668 (4870), 614 (5355), 572 (2920), 439 (6330), 382 (8520), 270 (37085), 214 (91945).

Eingegangen am 15. Dezember 1995 [Z 8655]

Stichworte: Arene · Heterocyclen · Kationen · Nucleophile aromatische Substitutionen · Phosphoniumsalze

- [1] R. Weiß, N. J. Salomon, G. E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 917.
- [2] R. Weiß, R. Roth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 317.
- [3] R. Weiß, R. Roth, *Synthesis* **1987**, 870.
- [4] R. Weiß, J. Seubert, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 891.
- [5] R. Weiß, J. Seubert, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2038; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1952.
- [6] R. Weiß, B. Pomrehn, F. Hampel, W. Bauer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1319.
- [7] B. Pomrehn, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1996**.
- [8] Über entsprechende Salze des Benzolgrundkörpers wurde bereits berichtet: a) L. Horner, G. Mummert, H. Moser, P. Beck, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 2782; b) H. Bock, U. L. Knoblauch, P. Hamel, *ibid.* **1986**, 119, 3749.
- [9] Die elektrochemischen Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur und unter N_2 mit Ferrocen als internem Standard in einer 0.1 N $\text{NEt}_4\text{BF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ -Leitsalzlösung gegen eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode, welche in eine 0.1 N $\text{NEt}_4\text{Cl}/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung tauchte, durchgeführt. Hilfs- und Arbeitselektrode bestanden aus Platin.
- [10] C. L. Cheong, B. J. Wakefield, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 3301.
- [11] M. E. Peover, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4540.
- [12] F. G. Fischer, J. Roch, W. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 631, 147.
- [13] R. May, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**.
- [14] Wegen der inversen Polarität der funktionellen Gruppen lassen sich die Red-Formen auch als „Antichinone“ bezeichnen.

Selbstkomplementarität bei 7,9-Dimethylguanin: ein Basenpaar mit drei Wasserstoffbrücken**

Susanne Metzger und Bernhard Lippert*

Molekulare Erkennung via H-Brücken zwischen komplementären Partnern ist ein weit verbreitetes Phänomen, sowohl in der Biochemie^[1] als auch in der supramolekularen Chemie^[2, 3]. Als Beispiele hierfür sind die Watson-Crick- und Hoogsteen-Basenpaarungen^[1] sowie künstliche Rezeptor-Substrat-Komplexe zu nennen^[2-4]. Molekulare Erkennung zwischen identischen Molekülen ist weit weniger häufig anzutreffen und in der Regel auf

solche Moleküle beschränkt, die komplementäre „Enden“ aufweisen^[5]. Zwar sind viele Fälle paarweiser H-Brücken zwischen identischen Molekülen, Nucleobasen inklusive^[1], bekannt, doch scheint der Begriff „Erkennung“ angesichts niedriger Assoziationskonstanten in Lösung hier nicht gerechtfertigt.

Unter der Prämisse, daß wenigstens drei H-Brücken für eine Selbsterkennung von Nucleobasen Voraussetzung sind – Adenium-Basenpaare mit zwei Wasserstoffbrücken sind zwar bekannt, lassen sich aber beispielsweise in Lösung nicht nachweisen –, sind von den natürlich vorkommenden Nucleobasen nur Cytosin und Guanin prinzipiell hierzu befähigt, vorausgesetzt, die Basen sind partiell protoniert (Cytosin) oder partiell deprotoniert (Guanin). So ist lange bekannt, daß Cytosin-Nucleobasen oder poly(dC) im pH-Bereich, der ihrem pK_s -Wert entspricht (4–5) Basenpaare bzw. Helixstrukturen ausbilden, die auch bei physiologischem pH-Wert beständig sind^[6]. Im Fall des Guanins muß die Hälfte der Protonen an der N1-Position abgespalten werden, um ein entsprechendes H-Brücken-Muster zu erhalten (Abb. 1). Angesichts relativ hoher pK_s -Werte von 9–10 für Guaninderivate ist es nicht verwunderlich, daß entsprechende dreifache H-Brücken bei freien Guanin-Nucleobasen bisher nicht beschrieben sind.

Allerdings gelang uns im Zusammenhang mit Arbeiten an N7-platinieren Guanin-Nucleobasen in zwei Fällen der röntgenstrukturanalytische sowie spektroskopische Nachweis einer entsprechenden Guanin-Guanin-Basenpaarung (Abb. 2)^[7, 8]. Als Folge der durch Pt-Koordination bedingten höheren Acidität des N1-Protons ($\text{pK}_s = 8-9$) erfolgt eine entsprechende Basenpaarung bei deutlich niedrigerem pH-Wert als dem, der für die freie Nucleobase erforderlich ist.

Mit 7,9-Dimethylguanin fanden wir nun eine Guanin-Nucleobase, die ein analoges H-Brücken-Muster bereits bei pH 7, also physiologischen pH-Bedingungen, bildet. 7,9-Dimethylguanin ist ein Modell des natürlich vorkommenden 7-Methylguanosins, für das eine Reihe biologisch interessanter Funktionen bekannt ist (seltene RNA-Base^[9], Hauptprodukt der DNA-Methylierung durch Cancerogene und Mutagene^[10], Mutagenität infolge falscher Basenpaarung^[11],

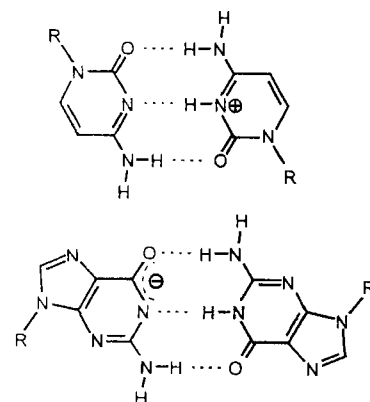


Abb. 1. Halbprotoniertes Cytosin ($\text{HC}^+ \equiv \text{C}$) sowie halbdeprotoniertes Guanin ($\text{HG} \equiv \text{G}^-$).

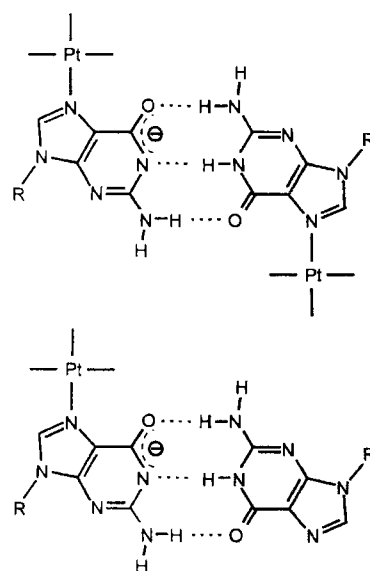


Abb. 2. Guanin-Guanin-Basenpaarung zwischen zwei platinieren 9-R-Guanin-Kationen sowie zwischen platinierter 9-R-Guanin-Kation und neutralem, nicht-platinierter Guanin.

[*] Prof. Dr. B. Lippert, Dipl.-Chem. S. Metzger
Fachbereich Chemie der Universität
Otto-Hahn-Straße 6, D-44227 Dortmund
Telefax: Int. + 231/755-3797

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium für S. M.) gefördert. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. Linscheid und Herrn C. Siethoff (Institut für Spektrochemie, Dortmund) für die Aufnahme der ESI-Massenspektren.