

- plexe des H-Paarungstyps (Guanin-Tetraden); vgl. Literaturübersichten z.B. in Lit. [8–10].
- [8] K. Umemoto, M. H. Sarma, G. Gupta, J. Luo, R. H. Sarma, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4539–4545.
- [9] I. Radhakrishnan, D. J. Patel, *Biochemistry* **1994**, *33*, 11405–11416.
- [10] C. H. Kang, X. Zhang, R. Ratliff, R. Moyzis, A. Rich, *Nature (London)* **1992**, *356*, 126–131.
- [11] J. Hunziker, H.-J. Roth, M. Böhlinger, A. Giger, U. Diederichsen, M. Göbel, Ravichandran Krishnan, B. Jaun, C. Leumann, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 259–352.
- [12] G. F. Joyce, L. E. Orgel, *J. Mol. Biol.* **1986**, *188*, 433–441.
- [13] L. E. Orgel, *Nature (London)* **1992**, *358*, 203–209.
- [14] Über Beispiele, in welchen dieses Handicap in der DNA-Reihe umgangen ist, vgl. [15, 16] und die Arbeiten von G. von Kiedrowski et al. [17].
- [15] T. Wu, L. E. Orgel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5496–5501.
- [16] H. Rembold, L. E. Orgel, *J. Mol. Evol.* **1994**, *38*, 205–210.
- [17] D. Sievers, G. von Kiedrowski, *Nature (London)* **1994**, *369*, 221–224, zit. Lit.
- [18] In einer neueren experimentellen Arbeit kommen Garbesi et al. [19] zum Schluß, daß entgegen anderen Literaturangaben L-DNA-Stränge (mit kanonischen Basen) weder mit parallel noch antiparallel komplementären (D)-DNA-Strängen spezifisch paaren. Nach van Boeckel et al. [20] soll auf Grund von NMR-Daten L-d(CAAGG) mit D-d(CCUUG) und D-d(GUUC) in konstitutionell nicht näher definierter Art eine (starke) Paarung eingehen.
- [19] A. Garbesi, M. L. Capobianco, F. P. Colonna, L. Tondelli, F. Arcamone, G. Manzini, C. W. Hilbers, J. M. E. Aelen, M. J. J. Blommers, *Nucleic Acids Res.* **1993**, *21*, 4159–4165, zit. Lit.
- [20] C. A. A. van Boeckel, G. M. Visser, R. A. Hegstrom, J. H. van Boom, *J. Mol. Evol.* **1987**, *25*, 100–105.
- [21] In Analogie zur Guanin-Isoguanin-Paarung in der Homo-DNA-Reihe vgl. Lit. [6, 22–24].
- [22] K. Groebke („Über Purin-Purin-Paarungen bei Hexopyranose-Nukleinsäuren“), Dissertation Nr. 10149, ETH Zürich, 1993.
- [23] K. Groebke, W. Fraser, J. Hunziker, L. Peng, U. Diederichsen, K. Zimmermann, A. Holzner, C. Leumann, A. Eschenmoser, noch unveröffentlicht.
- [24] A. Eschenmoser, E. Loewenthal, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 1–16.
- [25] Über (homochirale) DNA-Duplexe mit paralleler Strangorientierung, bei welchen Adenin- mit Thymin-Basen bei *anti/anti*-Konformation der Basenverknüpfungen nach dem RWC-Modus gepaart sind, vgl. Lit. [26].
- [26] N. Pattabiraman, *Biopolymers* **1986**, *25*, 1603–1606; N. B. Ramsing, T. M. Jovin, *Nucleic Acids Res.* **1988**, *16*, 6659–6676; M. W. Germann, B. W. Kalisch, J. H. van de Sande, *Biochemistry* **1988**, *27*, 8302–8306.
- [27] G. F. Joyce, G. M. Visser, C. A. A. van Boeckel, J. H. van Boom, L. E. Orgel, J. van Westrenen, *Nature (London)* **1984**, *310*, 602–604.
- [28] Die schwache Komplexierung, die im 1:1-Gemisch L-pr(G<sub>8</sub>)/D-pr(C<sub>8</sub>) beobachtet wird (siehe Lit. [1] und Tabelle 2), dürfte ebenfalls einer Paarung des RWC-Typs entsprechen, nämlich einer (zweizähligen) Guanin(NH, NH<sub>2</sub>) → Cytosin(=O, =N)-Paarung.
- [29] A. Eschenmoser, M. Dobler, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 218–259.
- [30] Über die Synthese von p-RNA-Mononucleosiden und die (maschinelle) Synthese von p-RNA-Oligonucleotiden finden sich Angaben in vorläufiger Form in Lit. [4] und Lit. [1]. Syntheseverfahren und Produktcharakterisierungen werden detailliert in *Helv. Chim. Acta* beschrieben werden.
- [31] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry. Part III: The Behavior of Biological Macromolecules*, Freeman, San Francisco, **1980**, S. 1135–1139.
- [32] Daß der L-pr(G<sub>8</sub>)/D-pr[(5-methyl-isoC<sub>8</sub>)]-Duplex nicht so stabil ist wie der L-pr(isoG<sub>8</sub>)/D-pr(C<sub>8</sub>)-Duplex könnte durch einen sterisch bedingten Propeller-Twist verursacht sein; dem würde auch die Beobachtung entsprechen, daß D-pr(isoG<sub>8</sub>) und D-pr[(5-methyl-isoC<sub>8</sub>)] – überraschenderweise und im Gegensatz zur DNA-Reihe [33] – keinen Duplex bilden.
- [33] Aus Stabilitätsgründen (vgl. Lit. [36]) wurde nicht Isocytosin, sondern dessen 5-Methylderivat verwendet. Zur (isochiralen) Paarung von Isoguanin mit Isocytosin in der DNA-Reihe vgl. neben Lit. [36]: A. Rich in *Horizons in Biochemistry* (Hrsg.: M. Kasha, B. Pullmann), Academic Press, London, **1962**, S. 103–126; C. Y. Switzer, S. E. Moroney, S. A. Benner, *Biochemistry* **1993**, *32*, 10489–10496.
- [34] Nach der Literatur (J. Sepiol, Z. Kazimierzczuk, D. Shugar, *Z. Naturforsch. C* **1976**, *31*, 361–370; R. S. Norton, R. P. Gregson, R. J. Quinn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 339–341) sollen N-9-substituierte Isoguanin-Derivate in wäßriger neutraler Lösung neben der Enolform hauptsächlich in der 1H-Lactamform vorliegen (vgl. auch F. Seela, C. Wei, Z. Kazimierzczuk, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1843–1854). Demgegenüber vermuten wir, daß die beiden Lactamformen (1H und 3H) die beiden wesentlichen Tautomere des Isoguaninkerns sind (vgl. Lit. [23]).
- [35] Zwei der verbleibenden (als weniger wahrscheinlich eingestuft) Möglichkeiten wären zweizählige Varianten des dreizähligen RWC-Modus, wobei jeweils identische Isoguanin-Tautomere ein Paar bilden könnten. Die dritte wäre eine zentrosymmetrische zweizählige Selbstpaarung der Lactam-Gruppierung des 3H-Tautomers (sterisch gehindert).
- [36] C. Roberts, R. Bandaru, C. Switzer, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3601–3604; T. Horn, C.-A. Chang, M. L. Collins, *ibid.* **1995**, *36*, 2033–2036.

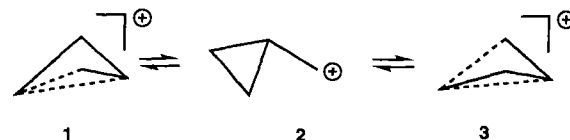
## Triaxanmethyl-Kation und 2,10-p-[3<sup>2</sup>,5<sup>6</sup>]Octahedrandimethyl-Dikation\*\*

George A. Olah\*, Herwig A. Buchholz\*, G. K. Surya Prakash\*, Golam Rasul, James J. Sosnowski, Roger K. Murray, Jr.\*, Mikhael A. Kusnetsov, Shelue Liang und Armin de Meijere\*

Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

Cyclopropylmethyl-Kationen gehören zu einer der am besten untersuchten Klassen von Carbokationen. Die über kationische Zwischenstufen rasch erfolgende wechselseitige Umlagerung von Cyclopropylmethyl-, Cyclobutyl- und Homoallyl-Derivaten ineinander hat beträchtliche Aufmerksamkeit erlangt<sup>[1]</sup>. Cyclopropylmethyl-Kationen waren die ersten, die „nichtklassisch“<sup>[1, 2]</sup> genannt wurden; die zahlreichen interessanten Studien zur direkten NMR-spektroskopischen Beobachtung von Cyclopropylmethyl-Kationen sind kürzlich zusammengefaßt worden<sup>[2g]</sup>.

Das unsubstituierte Cyclopropylmethyl-Kation C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> wurde anhand der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren unter Bedingungen langer Lebensdauer von Olah et al. bereits 1970 charakterisiert<sup>[3]</sup>. Nachfolgende Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen an <sup>13</sup>C-<sup>[4, 5]</sup> und <sup>2</sup>H-markierten Verbindungen<sup>[6]</sup> einschließlich NMR-Messungen im festen Zustand sowie ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau<sup>[7b]</sup> konnten klassische Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Kation-Strukturen ausschließen. Das Cyclopropylmethyl-Kation liegt als rasch äquilibrierende Mischung der nichtklassischen Bicyclobutonium-Kationen (1 und 3) und des bisektierten Cyclopropylmethyl-Kations 2 vor<sup>[5–7]</sup>.



[\*] Prof. G. A. Olah, Dr. H. A. Buchholz, Prof. G. K. S. Prakash, Dr. G. Rasul

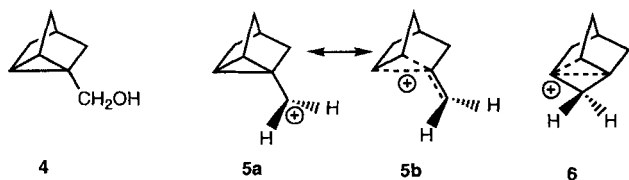
Loker Hydrocarbon Research Institute and Department of Chemistry  
University of Southern California  
University Park, Los Angeles, CA 90089-1661 (USA)  
Telefax: Int. + 213/740-6679  
E-mail: prakash@methyl.usc.edu

Prof. R. K. Murray, Jr., Dr. J. J. Sosnowski  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)  
Telefax: Int. + 302/831-6335

Prof. Dr. A. de Meijere, Doz. Dr. M. A. Kusnetsov, Dr. S. Liang  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-9475  
E-mail: amejier1@gwdg.de

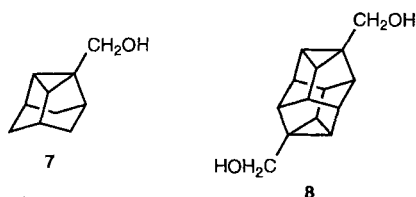
[\*\*] Stable Carbocations, 298. Mitteilung. Diese Arbeit wurde an der University of Southern California vom Loker Hydrocarbon Research Institute und von der National Science Foundation, an der University of Delaware von der University of Delaware Research Foundation und an der Universität Göttingen vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die systematischen Namen für das 2-Triaxanmethyl-Kation und das 2,10-p-[3<sup>2</sup>,5<sup>6</sup>]Octahedran-2,10-dimethyl-Dikation sind 2-Tetracyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonanmethyl-Kation bzw. 2,10-Hep-tacyclo[6.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>5,12</sup>.0<sup>6,10</sup>.0<sup>9,11</sup>]dodecandimethyl-Dikation. Das letztere Gerüst ist auch als Ditraxan [21] bezeichnet worden, doch bevorzugen wir den anschaulicheren Trivialnamen p-[3<sup>2</sup>,5<sup>6</sup>]Octahedran für den Stammkohlenwasserstoff und dessen Derivate. – 297. Mitteilung: N. J. Head, G. K. S. Prakash, A. B. Hashimi, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12005.

Das einzige bekannte Beispiel für ein „statisches“ bisektiertes primäres Cyclopropylmethyl-Kation wurde von Sorensen et al. durch Ionisierung von 1-Nortricyclanmethanol **4** mit  $\text{SbF}_5$  in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei tiefer Temperatur dargestellt<sup>[8]</sup>. In **4** ist die Cyclopropyleinheit in einem Norbornangerüst starr eingebaut.



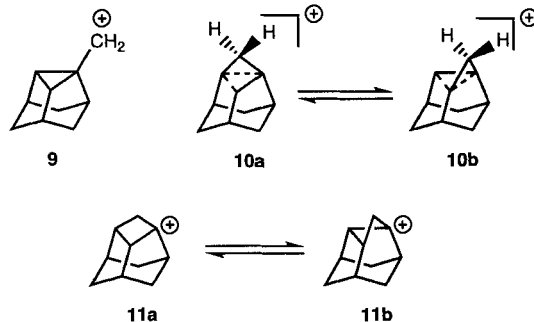
Die statische bisektierte Struktur **5a** scheint dabei die nahezu ausschließlich populierte und damit spektroskopisch einzig nachweisbare Spezies zu sein. Dies ist im Sinne eines Beitrags der Vinyl-überbrückten 2-Norbornyl-Kation-Struktur **5b** zum Resonanzhybrid rationalisiert worden<sup>[9]</sup>. Die Beteiligung einer alternativen Bicyclobutonium-Ionen-Struktur des Typs **6** konnte dagegen ausgeschlossen werden.

In den Cyclopropylmethanol-Derivaten 2-Triaxanmethanol **7**<sup>[10]</sup> und 2,10-*p*-[3<sup>2</sup>,5<sup>6</sup>]Octahedrandimethanol **8**<sup>[11]</sup> sind die Cyclopropyleinheiten ebenfalls in starre Kohlenwasserstoffgerüste eingebaut. Wir haben das Verhalten von **7** und **8** als potentielle Vorläufer zu entsprechenden Cyclopropylmethyl-Kationen unter Bedingungen für die Erzeugung stabiler Ionen untersucht. Die beobachteten ungewöhnlichen Mono- und Dikationen wurden durch Tieftemperatur- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. IGLO-Rechnungen (IGLO = Individual Gauge for Localized Orbitals) für mit Rechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT)<sup>[12]</sup> optimierte Strukturen halfen, die Natur des Monokations aufzuklären.



2-Triaxanmethanol **7** wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  mit Antimonpentafluorid ( $\text{SbF}_5$ ) ionisiert und ergab eine orangefarbene Lösung<sup>[13]</sup>. Das 75-MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum<sup>[14]</sup> dieser Lösung zeigte bei  $-80^\circ\text{C}$  nur sieben Signale, die auf der Basis der Multiplizitäten und Kopplungskonstanten zugeordnet wurden:  $\delta^{13}\text{C} = 147.9$  (s), 97.6 (d,  $J_{\text{C,H}} = 187.1$  Hz), 52.7 (t,  $J_{\text{C,H}} = 134.7$  Hz), 47.3 (t,  $J_{\text{C,H}} = 168.3$  Hz), 43.4 (d,  $J_{\text{C,H}} = 151.4$  Hz), 38.7 (t,  $J_{\text{C,H}} = 136.5$  Hz), und 36.6 (d,  $J_{\text{C,H}} = 149.9$  Hz) im Verhältnis 1:2:1:1:1:2:2. Die chemischen Verschiebungen blieben über einen Temperaturbereich von  $-100$  bis  $-40^\circ\text{C}$  konstant. Dies paßt zu einem Fall mit einer einzigen Grundzustandsstruktur des Ions oder einem Satz von rasch äquilibrierenden, unsymmetrischen Bicyclobutonium-Ionen-Strukturen. Durch analoge Untersuchungen am Stammsystem des Cyclopropylmethyl-Kations ist das von der Temperatur abhängige, sich rasch einstellende entartete Gleichgewicht des Cyclopropylmethyl-Kations und Bicyclobutonium-Ions ausreichend belegt<sup>[14]</sup>. Da das aus **7** gebildete Ion scheinbar  $\text{C}_s$ -

Symmetrie hat, sind als mögliche Strukturen dafür ein statisches, klassisches, bisektiertes Cyclopropylmethyl-Kation **9**, ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht von nichtklassischen, unsymmetrischen, überbrückten Bicyclobutonium-Ionen **10a** und **10b** oder ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht klassischer 2,6-Dehydro-3-protoadamantyl-Kationen **11a** und **11b** in Betracht zu ziehen.



Die Geometrien dieser möglichen Ionen wurden durch Rechnungen mit dem Gaussian-94<sup>[12]</sup>-Programmpaket auf Becke3LYP/6-31G\*-Niveau optimiert (Abb. 1). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen wurden nach dem IGLO-

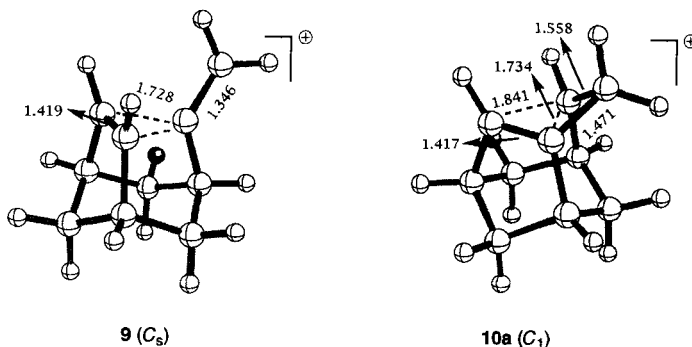
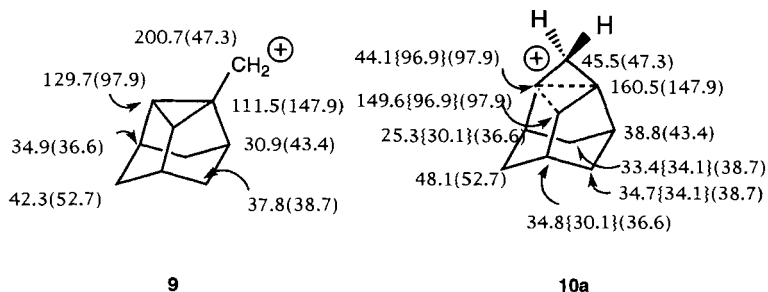


Abb. 1. Ausgewählte, auf B3LYP/6-31G\*-Niveau optimierte Abstände [Å] für die Strukturen **9** und **10a**.

Verfahren<sup>[15]</sup> unter Verwendung von Standard-DZ-Basisätzen und den auf Becke3LYP/6-31G\*-Niveau optimierten Strukturen berechnet. Die berechnete  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung für das kationische Kohlenstoffzentrum im statischen, bisektierten Kation **9** ( $\delta^{13}\text{C} = 200.7$ , Schema 1) liegt im gleichen Bereich wie die des Nortricyclanmethyl-Kations **5** ( $\delta^{13}\text{C} = 191.4$ ) von Sorensen et al. Ohne Zweifel schließt die Differenz von  $\Delta\delta = 153$  zwi-



Schema 1. Berechnete, experimentelle (runde Klammern) und für **10a/10b** gemittelte (geschweifte Klammern) berechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen für **9** und **10a**.

schen der berechneten und experimentell gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebung die Struktur **9** als überwiegende Spezies im Gleichgewicht aus. Mit dem empirischen Additivitätskonzept für  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen<sup>[16]</sup> ist die Differenz  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  von 226 zwischen der Summe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen des Ions (638 ppm) und der Gesamtsumme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen des entsprechenden Kohlenwasserstoffs (412 ppm<sup>[17]</sup>) ein weiterer Beleg für eine nichtklassische Struktur.

Für klassische Carbokationen sind  $\Delta\delta$ -Werte von 350 oder größer typisch, während  $\Delta\delta$ -Werte für nichtklassische Carbokationen signifikant kleiner sind<sup>[17]</sup>. Die wahrscheinlichste Struktur für das Kation aus **7** ist demnach ein Satz von rasch equilibrierenden Bicyclobutonium-Ionen **10a/b** mit scheinbarer  $C_s$ -Symmetrie.

Da das Ion **10a** nach den Berechnungen auf dem Becke3LYP/6-31G\*-Niveau nur 0.6 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als **9**, dürfte **10a/b** auf einer flachen Potentialenergiefläche liegen. Umlagerungen von Carbokationen verlaufen meist mit niedrigen Energiebarrieren<sup>[18]</sup>.

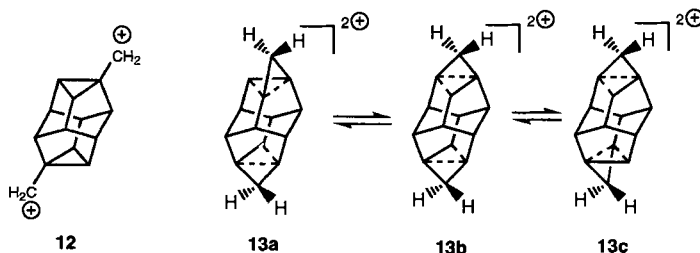
Tatsächlich erhält man eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten durch Verwendung der nach der IGLO-Methode berechneten  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der beiden optimierten entarteten Strukturen **10a** und **10b** (Schema 1). Demnach kann das Ionisierungsprodukt aus **7** am besten beschrieben werden als ein Satz von rasch mit niedriger Energiebarriere äquilibrierenden, nichtklassischen, unsymmetrischen, überbrückten Bicyclobutonium-Ionen **10a/b**.

2,10-*p*-[3<sup>2</sup>.5<sup>6</sup>]Octahedrandimethanol **8** ist mit **7** strukturell verwandt. In **8** sind zwei Cyclopropylmethylalkohol-Einheiten im heptacyclischen Gerüst des *p*-[3<sup>2</sup>.5<sup>6</sup>]Octahedrans fixiert. Da dessen Struktur der von **7** ähnelt, können für das Ionisierungsprodukt aus **8** ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie für **10a/b** erwartet werden. Jedoch würde die Bildung eines distonischen<sup>[18]</sup>, zweifach primären Cyclopropylmethyl-Kations ein beträchtlich höheres Atom-Ladungs-Verhältnis im Vergleich zu dem des Kations aus **7** ergeben, was zu einem vergleichsweise niedrigeren Anteil an  $\sigma$ -Delokalisierung in die gespannten Cyclopropyleinheiten hinein führen würde.

Die Ionisierung von **8** mit  $\text{SbF}_5$  in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  führte zu einer dunkelgelben Lösung<sup>[13]</sup>. Das 75-MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte bei  $-80^\circ\text{C}$  nur fünf Linien, was auf die Bildung eines hochsymmetrischen Dikations hinweist:  $\delta^{13}\text{C} = 135.7$  (s,  $C_{\text{quar}}$ ), 118.9 (t,  $J_{\text{C,H}} = 174$  Hz, Methylengruppen), 105.0 (d,  $J_{\text{C,H}} = 193.2$ , viermal  $\beta\text{-CH}$ ), 66.4 (d,  $J_{\text{C,H}} = 148.8$ , zwei Äquator-CH), und 53.3 (d,  $J_{\text{C,H}} = 156.1$  vier Äquator-CH) im Verhältnis 1:1:2:1:2. In Anbetracht der ähnlichen Geometrie und der gängigen Korrelation zwischen Ladungsdichte und  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen<sup>[19]</sup> ist die Tieffeldverschiebung der Methylenkohlenstoffatome um  $\Delta\delta = 71$  im Vergleich zu der von **10a/b** ein deutliches Indiz für eine höhere Ladungsdichte an den Methylenkohlenstoffatomen im Dikation aus **8** und einen geringeren Grad von Ladungsdelokalisierung in die Cyclopropylmethyl/Cyclobutyl-Einheiten. Jedoch liegt dieser Wert im Vergleich zu dem für das von Sorensen et al. beschriebene klassische Nortricyclmethyl-Kation **5** ( $\delta^{13}\text{C} = 72.5$ ) immer noch bei deutlich niedrigerem Feld, was eine beträchtliche Delokalisierung positiver Ladung in den Cyclopropanring hinein andeutet und ganz klar eine statisch bisektierte Struktur **12** für das Ionisierungsprodukt aus **8** ausschließt.

Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums ( $-100$  bis  $-30^\circ\text{C}$ ) zeigte keine signifikanten Veränderungen der chemischen Verschiebungen<sup>[20]</sup>. Die Anwendung der empirischen Additivitätsregel für  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen unterstützt ebenfalls die Einordnung dieses Ions als

eine überbrückte Spezies. Die Differenz zwischen der Gesamtsumme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen für dieses Ion ( $\Delta\delta = 1275.6$ ) und der Gesamtsumme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen für den strukturell nahe verwandten Kohlenwasserstoff 2,9-Dimethylditriaxan ( $\Delta\delta = 774.6$ )<sup>[21]</sup> beträgt  $\Delta\delta = 250$  pro positiver Ladung. Ein Vergleich dieses Wertes mit denjenigen verwandter einfach geladener Systeme wie des hochgradig delokalisierten Cyclopropylmethyl-Kations ( $\Delta\delta = 283$ ) und des statischen, bisektierten Nortricyclmethylkations ( $\Delta\delta = 470$ ) bekräftigt die Zuordnung der nichtklassischen Strukturen **13a/b/c**<sup>[22]</sup> vom Bicyclobutonium-Typ für das Ionisierungsprodukt aus **8**.



Eingegangen am 6. September 1995,  
veränderte Fassung am 3. Januar 1996 [Z 8371]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Carbokationen · Nichtklassische Strukturen · NMR-Spektroskopie

- [1] P. Ahlberg, G. Jonsall, C. Engdahl, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1982**, 19, 223.
- [2] a) P. D. Bartlett, *Nonclassical Ions: Reprints and Commentary in Frontiers in Chemistry*, W. A. Benjamin, New York, **1965**; b) H. G. Richey, Jr., in *Carbonium Ions*, Vol. 3 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1972**, S. 1201; c) K. B. Wiberg, A. B. Hess, Jr., A. J. Ashe in *Carbonium Ions*, Vol. 3 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1972**, S. 1295; d) H. C. Brown in *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum Press, New York, **1977**, Kap. 5; e) P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**, S. 350; f) J. D. Roberts, R. H. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 73, 3542; g) G. A. Olah, V. P. Reddy, G. K. S. Prakash, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 69.
- [3] G. A. Olah, D. P. Kelly, C. L. Juell, R. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2544.
- [4] a) G. A. Olah, C. L. Juell, D. P. Kelly, R. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 146; b) J. Staral, I. Yavari, J. D. Roberts, G. K. S. Prakash, D. J. Donovan, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8016.
- [5] a) W. J. Brittain, M. E. Squillacote, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7280; b) M. Saunders, K. E. Laidig, M. Wolfsberg, *ibid.* **1989**, 111, 8989.
- [6] a) M. Saunders, H.-U. Siehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6868; b) W. J. Brittain, M. E. Squillacote, J. D. Roberts, *ibid.* **1984**, 106, 7280.
- [7] a) P. C. Myhre, G. G. Webb, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8992; b) M. Saunders, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1988**, 110, 7652, zit. Lit.
- [8] T. S. Sorensen, L. R. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2600.
- [9] T. S. Sorensen, L. R. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2605.
- [10] Der Alkohol **7** wurde durch Reduktion von Triaxan-2-carbonsäure mit Lithiumaluminiumhydrid in 59% Ausbeute dargestellt. Die Säure erhielt man in 49% Ausbeute durch Oxidation von 2-Acetyltriaxan mit Natriumphosphor. Zur Synthese des Methylketons siehe: A. Nickon, D. F. Covey, G. D. Pandit, J. J. Frank, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3681.
- [11] 2,10-*p*-[3<sup>2</sup>.5<sup>6</sup>]Octahedrandimethanol **8** wurde in 74% Ausbeute durch Reduktion von 2,10-*p*-[3<sup>2</sup>.5<sup>6</sup>]Octahedrandicarbonsäuredimethylester mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten. Zur Synthese von 2,10-*p*-[3<sup>2</sup>.5<sup>6</sup>]Octahedrandicarbonsäuredimethylester siehe: C.-H. Lee, S. Liang, T. Haumann, R. Boese, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 559.
- [12] a) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651; b) Gaussian 94 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Peterson, 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. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.

- [13] Darstellung der Kationen: In einem 5-mm-NMR-Röhrchen wurden 15 mg des betreffenden Alkohols, suspendiert in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  (0.2 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  (Trockeneis/Aceton-Bad) mit vorgekühltem  $\text{SbF}_5$  in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  (0.7 mL) in 10fachem Überschuß unter heftiger Vibrations-Durchmischung behandelt. Nach Auflösung des Alkohols wurden die Lösungen der jeweiligen Ionen erhalten.
- [14] Alle Absorptionen sind auf die  $\text{CD}_3$ -Signale ( $\delta^{13}\text{C} = 29.8$ ) von externem  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  in Kapillaren im selben NMR-Röhrchen bezogen.
- [15] a) M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1020; b) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1991**, *23*, 165.
- [16] P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Mison, G. Liang, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 683.
- [17] Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen des Stammkohlenwasserstoffs 3-Methyltricyclo[3.3.1.0<sup>3,5</sup>]nonan sind nicht bekannt; sie wurden abgeschätzt anhand von Daten verwandter Verbindungen oder berechnet auf IGLO-DZ//HF/3-21G-Niveau.
- [18] Das aus dem Griechischen stammende Wort distonisch (= voneinander entfernt) wird verwendet zur Unterscheidung von gitonischen (proximalen) Dikationen. Zur Diskussion hierzu siehe: G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767.
- [19] a) G. J. Ray, R. J. Kurland, A. K. Colter, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 735; b) P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1838; c) H. Spiess, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468; d) E. W. Lalancette, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *85*, 1941; e) G. A. Olah, M. Bollinger, A. M. White, *ibid.* **1969**, *91*, 3667; f) G. A. Olah, D. Mateescu, *ibid.* **1970**, *92*, 1430; g) R. Ditchfield, D. P. Miller, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 573; h) R. Ditchfield, D. P. Miller, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4186; i) D. G. Farnum, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1975**, *11*, 123.
- [20] In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Ionen wurden über den untersuchten Temperaturbereich nur kleine Änderungen von bis zu  $\Delta\delta = 2$  in den chemischen Verschiebungen bestimmter Peaks beobachtet.
- [21] a) K.-I. Hirao, Y. Ohuchi, O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 99; b) K.-I. Hirao, H. Takahashi, Y. Ohuchi, O. Yonemitsu, *J. Chem. Res. Synop.* **1992**, 319; *J. Chem. Res. Miniprint* **1992**, 2601.
- [22] Die Ionen **13a** und **13c** sind Enantiomere.

## Eine elektroaktive, photoisomerisierbare Monoschicht-Elektrode: eine Schaltoberfläche für die Umwandlung gespeicherter optischer in amperometrische Signale\*\*

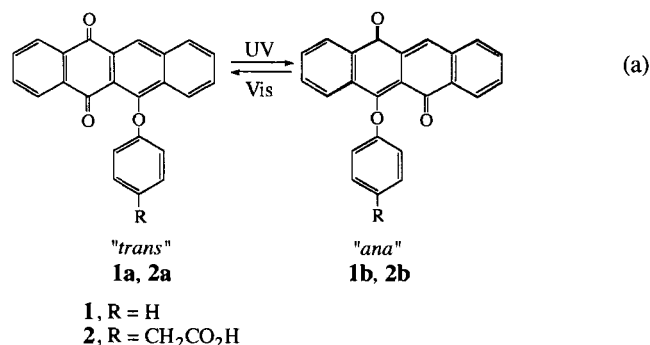
Amihod Doron, Eugenii Katz, Moshe Portnoy und Itamar Willner\*

Die Entwicklung molekularer Schalter steht derzeit im Mittelpunkt reger Forschungstätigkeit, bilden sie doch die Grundlage für molekularelektronische und optoelektronische Bauteile<sup>[1,2]</sup>. Dabei ließen sich optische<sup>[3,4]</sup>, elektrochemische<sup>[5]</sup>, thermische<sup>[6]</sup> und pH-Signale<sup>[7]</sup> verwenden, um schaltbare molekulare Funktionen zu aktivieren. So wurde über elektroaktivierbare molekulare Schalter berichtet, die darauf beruhen, daß sich molekulare Komponenten in supramolekularen Komplexen elektrochemisch verschieben lassen<sup>[5]</sup>. Die lichtgesteuerte Assoziation von Ionen mit photoisomerisierbaren molekularen Rezeptoren und die Dissoziation dieser Assoziat<sup>[8]</sup> sowie die Aktivierung von Ionentransportsystemen<sup>[9]</sup> stehen als Beispiele für optische Schalter auf molekularer Ebene. Entsprechend läßt sich ein optischer molekularer Schalter über die lichtinduzierte Bildung oder Dissoziation von Donor-Acceptor-Komplexen

konstruieren, wie die Assoziation eines *cis*-Azobenzol-4,4'-bipyridinium-Salzes mit dem Farbstoff Eosin als Elektronendonator zeigt<sup>[10]</sup>.

Für einen molekularen Schalter muß die molekulare Schaltfunktion durch ein sekundäres physikalisches Signal veränderbar sein. Dadurch läßt sich der molekulare Schalter als „Write-and-read“-Speicher einsetzen. Vor kurzem wurden photoisomerisierbare Dithienylethene mit zwei Hydroxyphenylsubstituenten für die Umwandlung gespeicherter optischer Signale in amperometrische eingesetzt<sup>[11]</sup>. In diesem System ist eines der Photoisomere elektroaktiv und ermöglicht so, das gespeicherte optische Signal in ein amperometrisches umzuwandeln und wieder zu speichern. Auch auf Elektroden adsorbierte, photoisomerisierbare Monoschichten wurden als Interfaces zur optischen Aufzeichnung und als Schaltflächen zur Umformung gespeicherter optischer Signale in elektrochemische eingesetzt<sup>[12–14]</sup>. Mit Redoxproteinen wie Cytochrom *c*<sup>[13a]</sup>, Enzymen mit elektroaktiven Ankergruppen wie Ferrocen-modifizierter Glucose-Oxidase<sup>[13b]</sup> oder Antikörpern<sup>[14]</sup> modifizierte, photoisomerisierbare Monoschicht-Elektroden lassen sich zu diesem Zweck verwenden. Hier berichten wir über eine elektroaktive, photoisomerisierbare Monoschicht-Elektrode, die von der Monoschicht aufgezeichnete optische Signale in amperometrische transformieren kann.

Die „*trans*“- (**1a**) und „*ana*“-Isomere (**1b**) von Phenoxy-naphthacenchinon lassen sich photochemisch reversibel ineinander überführen<sup>[15]</sup> [Gl. (a)]. Wie in Schema 1 darge-



stellt, wurde 6-[4-(Carboxymethyl)phenoxy]-5,12-naphthacenchinon **2a** als Monoschicht auf eine Goldelektrode aufgebracht. Dazu wurde die Elektrodenoberfläche zunächst mit einer Cystein-Monoschicht belegt und **2a** anschließend an diese Monoschicht gebunden. Das Cyclovoltammogramm der resultierenden Monoschicht-Elektrode ist als Graph a in Abbildung 1 dargestellt. Die Redoxwelle ist nur schlecht definiert – ein charakteristisches Zeichen dafür, daß die Chinon-Monoschicht mit zahlreichen Packungsfehlern behaftet ist; das heißt auch, daß die Chinonkomponenten unterschiedliche Anordnungen und Orientierungen gegenüber der Elektrode aufweisen. Dies führt zu unterschiedlichen individuellen Elektronentransfargeschwindigkeiten, was als Ursache für die nur schlecht definierte Welle anzusehen ist<sup>[16]</sup>.

Behandelt man die mit **2a** modifizierte Monoschicht-Elektrode („**2a**-Elektrode“) mit 1-Tetradecanithiol, so wird das Thiol an die nadelstichartigen Defektstellen auf der Elektrodenoberfläche gebunden<sup>[17]</sup>. Daraus resultiert eine dicht gepackte Monoschicht mit einer starren Orientierung der Chinoneinheiten. Graph b in Abbildung 1 zeigt das Cyclovoltammogramm der **2a**-Elektrode nach der Behandlung mit dem langkettigen Thiol. Die Reduktionswelle ist jetzt gut ausgeprägt und quasireversibel

[\*] Prof. I. Willner, A. Doron, Dr. E. Katz, Dr. M. Portnoy  
Institute of Chemistry  
and  
Farkas Center for Light Induced Processes  
The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, 91904 (Israel)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Israel Academy of Science and Humanities gefördert.