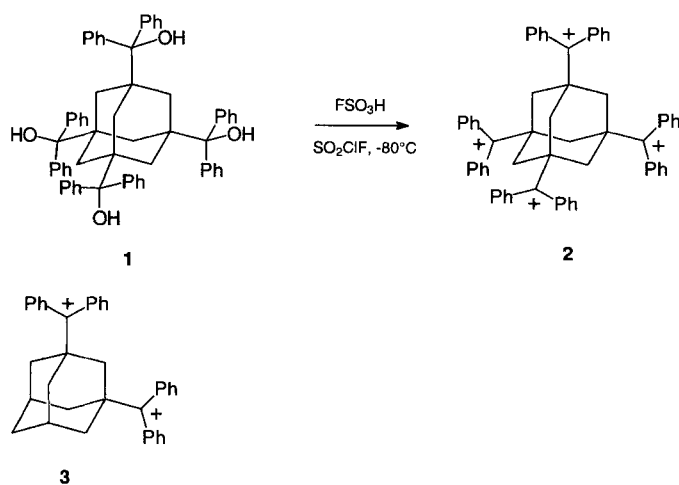


## Neue Carbokationen – von der physikalisch-organischen Chemie zur Biochemie\*\*

Thomas Laube\*

Carbokationen sind neben Radikalen, Carbanionen und Carbenen eine wichtige Klasse reaktiver Zwischenprodukte der Organischen Chemie. Der Pionier auf dem Gebiet der physikalisch-chemischen Untersuchung von Carbokationen, George A. Olah, wurde 1994 unter anderem für die Entwicklung der Methoden zur Darstellung stabiler Lösungen von Carbokationen und deren NMR-spektroskopische Untersuchungen mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. In diesem Highlight werden vier interessante neuere Arbeiten über Carbokationen vorgestellt, die faszinierende Aspekte der modernen Carbokationenchemie verdeutlichen: man begegnet Carbokationen nicht nur in der physikalisch-organischen Chemie, sondern auch im Kristall-Engineering, in der Metallorganischen Chemie und in der Biochemie.

Aus dem Tetraalkohol **1** stellten Head et al.<sup>[1]</sup> das erste Carbobotetrakation **2** dar, in dem die positiven Ladungen an den Ecken eines Tetraeders angeordnet sind; **2** zeigt in temperaturunabhängigen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zwischen –80 und –40 °C vier bzw. sieben Signale. Die positive Ladung ist in **2** stärker in die Phenylringe und weniger stark in das Adamantanengerüst delokalisiert als im Dikation **3**<sup>[2]</sup>. Dies wird auf die stärkere Abstoßung der vier positiven Ladungen in **2** zurückgeführt.

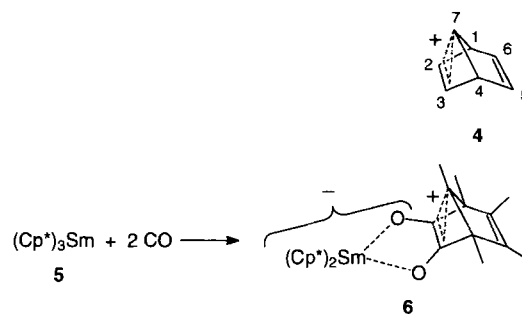


[\*] Priv.-Doz. Dr. T. Laube  
Zeunerstrasse 1, CH-8037 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/2 72-49 24  
E-mail: cplus@wawona.vmsmail.ethz.ch

[\*\*] Dieser Beitrag wurde während eines zehneinhalbmonatigen Aufenthalts am Loker Hydrocarbon Research Institute der University of Southern California verfaßt. Ich danke Prof. G. A. Olah und Prof. R. Bau, Los Angeles, für ihre Unterstützung.

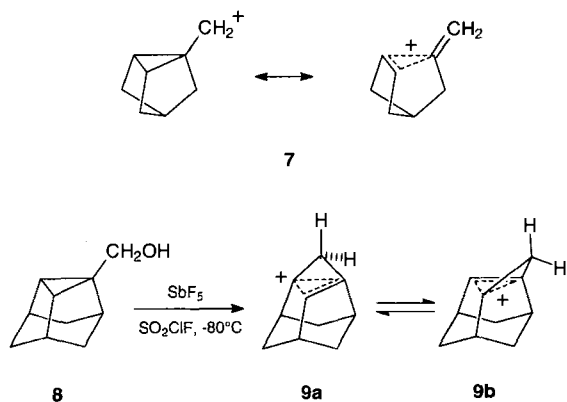
Polykationen wie **2** sind im Hinblick auf die Synthese stabiler Salze von großem Interesse: Bei einem „Kristall-Engineering“<sup>[3]</sup> könnte die tetraederartige Anordnung der geladenen Gruppen in **2** genutzt werden, um mit geeigneten zweizähnigen Donorliganden dreidimensionale Netzwerke zu bilden. Das Tetrakation könnte auch als Starter für eine kationisch initiierte Polymerisation dienen, die zu Dendrimeren und hyperververzweigten Polymeren führen sollte.

Winstein et al.,<sup>[4]</sup> Saunders et al.,<sup>[5]</sup> Olah et al.<sup>[6]</sup> und andere Arbeitsgruppen haben den bishomoaromatischen Charakter des Norbornadienylkations **4** mit solvolytischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen. Bremer et al.<sup>[7]</sup> haben diesen Befund mit verlässlichen Ab-initio-Berechnungen bestätigt, und die Struktur eines substituierten 7-Norbornenylkations<sup>[8]</sup> konnte durch Röntgenbeugungsanalyse ermittelt werden. Durch Umsetzung von Tris(pentamethylcyclopentadienyl)samarium **5** mit Kohlenmonoxid erhielten Evans et al.<sup>[9]</sup> vor kurzem das unerwartete Produkt **6**, das durch NMR-Spektroskopie und eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde. Die beiden aufgenommenen CO-Moleküle haben mit einem (formal anionischen) Cp\*-Liganden einen neuen Liganden gebildet, bei dem es sich um ein 2,3-disauerstoffsubsti-



tuiertes Norbornadienylkation handelt. In diesem Fragment von **6** (Atomnumerierung wie im Kation **4**) können die kurzen C2-C7- und C3-C7-Abstände (1.876(4) Å) sowie die verlängerte C2-C3-Doppelbindung (1.426(4) Å) durch die Annahme einer bishomoaromatischen Stabilisierung zwischen den Zentren C2, C3 und C7 erklärt werden. Das kationische Zentrum C7 tritt nur mit der C2-C3-, aber nicht mit der C5-C6-Bindung (1.328(5) Å) in Wechselwirkung. Die Struktur des Kation-Fragmentes in **6** stimmt relativ gut mit der eines substituierten 7-Norbornenylkations<sup>[8]</sup> überein. Die Synthese von **6** liefert einen zusätzlichen Beweis dafür, wie leicht ein bishomoaromatisches Carbokation gebildet werden kann.

Bicyclobutonium-Ionen sind schnell äquilibrierende nichtklassische Kationen, die aus Cyclopropylmethyl- oder Cyclobutylverbindungen gebildet werden. Sie gehören zu den vom Konzept her am schwierigsten zu verstehenden nichtklassischen Carbokationen<sup>[10]</sup>. Bisher wurde nur ein statisches Cyclopropylmethylkation, **7**, beobachtet<sup>[11]</sup>. Olah et al. beschrieben nun jüngst die Darstellung des Triaxan-2-methylkations **9** aus dem Alkohol **8**<sup>[12]</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beobachtet man für **9**

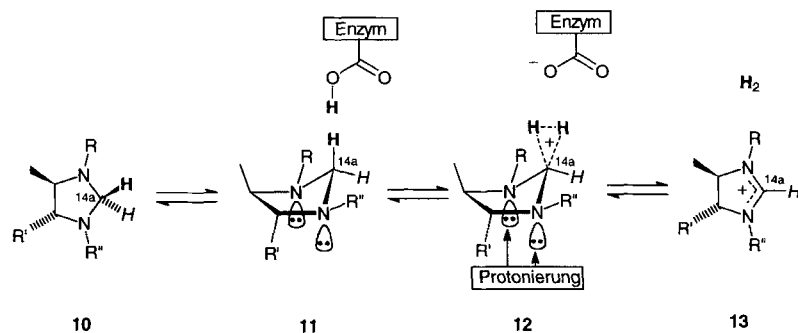


zwischen  $-100$  und  $-40$  °C sieben Signale mit unveränderter chemischer Verschiebung. Dieses Resultat steht sowohl mit einem statischen Kation (Punktgruppe  $C_s$ ) als auch mit mehreren schnell äquilibrierenden Kationen niedrigerer Symmetrie in Einklang. Die Autoren haben alle in Frage kommenden Strukturen des Kations und ihre chemischen Verschiebungen mit Ab-initio-Methoden berechnet. Die Ionen geringster Energie, das Bicyclobutonium-Ion **9a** und sein Enantiomer **9b** (beide Punktgruppe  $C_1$ ), ergeben eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten chemischen Verschiebungen, wenn man ein schnelles Gleichgewicht zwischen **9a** und **9b** annimmt. Die Beteiligung energetisch höher liegender, isomerer Kationen muß trotz der flachen Energiehyperfläche solcher Systeme nicht in Betracht gezogen werden. Ein analoges Resultat wurde für ein verwandtes Dikation erhalten, das zwei Bicyclobutonium-Einheiten enthält. Der Vergleich dieser Resultate mit den Eigenschaften von **7** scheint darauf hinzudeuten, daß bei den Cyclopropylmethylkationen geringfügige Geometrieänderungen zu verschiedenen Strukturen führen.

Das intermediäre Auftreten eines Carbokations mit einem pentakoordinierten Kohlenstoffatom ist auch Gegenstand einer Arbeit von Berkessel und Thauer<sup>[13]</sup>, in der der mögliche Mechanismus der reversiblen, stereospezifischen Wasserstoffübertragung durch ein metallfreies Enzym auf ein substituiertes Amidinium-Ion **13** diskutiert wird (siehe Schema 1, das kursiv geschriebene H-Atom ist von der Reaktion nicht betroffen). Da die Hydrogenase, die die Reaktion  $10 \rightleftharpoons 13$  katalysiert, kein Metallatom enthält, das die  $H_2$ -Aktivierung bewirken könnte, wird für die enzymatische Reaktion ein neuartiger Mechanismus vorgeschlagen, bei dem das Amidinium-Ion im Enzym durch N-Protonierung derart aktiviert wird, daß es ein  $H_2$ -Molekül mit einer 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung an C14a bindet (**12**). Olah et al.<sup>[14, 15]</sup> und Hogeveen et al.<sup>[16, 17]</sup> haben vor knapp 30 Jahren gezeigt, daß analoge Reaktionen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen (und aliphatischen Carbokationen in der umgekehrten Reaktionsrichtung) in supersauren Medien auftreten, und pentakoordinierte Carbokationen als Zwischenstufen diskutiert. Kurz vor der Berkessel/Thauer-Publikation hatte Olah solch eine Aktivierung in enzymatischen Systemen vorgeschlagen<sup>[18]</sup>. Somit ist es naheliegend und gerechtfertigt, die an der oben genannten Reaktion beteiligte Hydrogenase ein „Olah-Enzym“ zu nennen<sup>[19]</sup>.

**Stichworte:** Carbokationen · Enzymmechanismen · Reaktionsmechanismen

- [1] N. J. Head, G. K. S. Prakash, A. Bashir-Hashemi, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12005–12006.
- [2] M. D. Heagy, Q. Wang, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7351–7354.
- [3] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; siehe auch: *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328.
- [4] S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4183–4184.
- [5] P. R. Story, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4876–4882.
- [6] G. A. Olah, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6803–6806.
- [7] M. Bremer, K. Schötz, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, M. Schindler, W. Kutzelnigg, W. Koch, P. Pulay, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1063–1065; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1042.
- [8] T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9224–9232.
- [9] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12635–12636.
- [10] G. A. Olah, P. V. Reddy, G. K. S. Prakash in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1995**, S. 813–859.
- [11] L. R. Schmitz, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2600–2604.
- [12] G. A. Olah, H. A. Buchholz, G. K. S. Prakash, G. Rasul, J. J. Sosnowski, R. K. Murray Jr., M. A. Kusnetsov, S. Liang, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1623–1626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1499–1501.
- [13] A. Berkessel, R. K. Thauer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2418–2421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2247–2250.
- [14] G. A. Olah, N. Hartz, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1336–1343.
- [15] G. A. Olah, G. Klopman, R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3261–3268.
- [16] H. Hogeveen, C. J. Gaasbeek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 319–320.
- [17] A. F. Bickel, C. J. Gaasbeek, H. Hogeveen, J. M. Oeldrick, J. C. Platteeuw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 634–635.
- [18] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767–788.
- [19] L. Jaenicke, *Chem. Unserer Zeit* **1995**, *29*, 276–277.



Schema 1.