

Raumtemperatur abdestilliert. Bei gleicher Temperatur und einem Druck von 10^{-3} Torr wird anschließend Tri(*tert*-butyl)gallan in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destilliert (Ausbeute: 6.83 g, 68 %). Der grüne Rückstand wird in 25 mL Pentan gelöst und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingedunstet, der Rückstand sorgfältig evakuiert und aus *n*-Pentan oder Diisopropylether umkristallisiert (Ausbeute: 0.19 g, 4 %). Zersetzung (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare) bei 228 °C. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.48$; $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 100.4$ (GaC), 32.2 (CH_3); IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1465 vs, 1387 w, 1358 vs, 1308 m, 1242 vs ($\delta(\text{CH}_3)$); 1188 w, 1158 vs, 1005 m ($\nu_s(\text{C}_3\text{C})$); 984 m, 937 m (CH_3 -Rockingschwingungen); 805 vs ($\nu_{\text{as}}(\text{C}_3\text{C})$); 513 m ($\nu(\text{GaC})$); UV/Vis (*n*-Hexan): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 245 (4.6), 480 (3.5), 600 (2.9).

Eingegangen am 12. Oktober 2000 [Z15944]

- [1] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, 387, 379; W. Köstler, G. Linti, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2644; A. Schnepf, G. Stöber, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1637; A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1676.
- [2] B. E. Eichler, N. J. Hardman, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 383. N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikvar, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 839; G. Linti, A. Rodig, *Chem. Commun.* **2000**, 127.
- [3] S. T. Haubrich, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2202. Übersicht zu tetraedrischen Clustern: W. Uhl, *Rev. Inorg. Chem.* **1998**, 18, 239.
- [4] O. T. Beachley, Jr., M. J. Noble, R. D. Allendoerfer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 32.
- [5] R. A. Kovar, H. Derr, D. Brandau, J. O. Callaway, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2809.
- [6] Kristallstruktur von **1**: Kristalle aus Toluol bei -30°C ; $\text{C}_{36}\text{H}_{81}\text{Ga}_9 \cdot 0.33 \text{ C}_7\text{H}_8$, orthorhombisch, Raumgruppe Pnnm; $a = 1900.73(5)$, $b = 2181.55(4)$, $c = 3751.45(7)$ pm, $V = 15555.5(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.498 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen: $0.50 \times 0.45 \times 0.36$ mm, Stoe-IPDS-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $T = 193 \text{ K}$, Messbereich: $3.9 < 2\theta < 52.0^\circ$, 335 Belichtungen, $\Delta\phi = 0.6^\circ$, 15480 unabhängige Reflexe, 11165 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, $\mu = 4.62 \text{ mm}^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur, verwendete Programme: SHELXTL PLUS REL 4.1 und SHELXL-97, 746 Parameter, $R1 = 0.045$ und $wR2$ (alle Messwerte) = 0.127, max./min. Reste elektronendichte $2.77/-3.02 \times 10^{-3} \text{ e \AA}^{-3}$. **1** kristallisiert mit 1.5 unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, jeweils ein Molekül liegt speziell auf einer kristallographischen Spiegelebene. Die Toluolmoleküle sind stark fehlgeordnet, ihre Wasserstoffatome blieben unberücksichtigt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-150591“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] W. Uhl, M. Layh, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 289; X. He, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, B. E. Sturgeon, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 717.
- [8] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1364; W. Uhl, A. Jantschak, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 263.
- [9] Cyclovoltammogramm von **1** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ oder 1,2-Difluorbenzol/0.1 M Bu_4NPF_6 bei 298 K: Reversible Reduktion bei $E(1/2) = -1.74 \text{ V}$ (vs. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ / [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^0$); irreversible Zweielektronenreduktion bei -2.70 V ; irreversible Mehrelektronenoxidation bei 0.40 V (100 mVs^{-1}). ESR-Spektrum von elektrochemisch in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 298 K erzeugtem **2** in glasartig gefrorener Lösung bei 3.4 K: $g_1 = 2.173$, $g_2 = 2.06$, $g_3 = 1.95$. Aufgrund schneller Relaxation konnte bereits bei 110 K kein Signal mehr detektiert werden.
- [10] $[\text{B}_6\text{X}_6]^{2-}$ (X = Halogen): V. Lorenzen, W. Preetz, F. Baumann, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4011.

- [11] Die Modellverbindungen **1a** und **2a** wurden vorläufig auf dem HF/6-31G*-Niveau mit dem Programmpaket Gaussian 98 optimiert. Dieses Niveau hat sich in der Vergangenheit als zuverlässig erwiesen und liefert sehr gute Geometrien für Galliumverbindungen. Ga_9Me_9 **1a**: Ga-Ga-Abstandsbereiche: 255.1–257.6 pm zu den verbrückenden Ga-Atomen (Mittelwert 256.3 pm), 266.6–268.4 pm für die Dreieckskanten (Mittelwert 267.3 pm) und 294.7–303.1 pm für die Prismenkannten parallel zur dreizähligen Achse (Mittelwert 298.2 pm); Ga-C 197.7 pm (Mittelwert). $[\text{Ga}_9\text{Me}_9]^-$ **2a**: Ga-Ga-Abstandsbereiche: 253.8–255.1 pm zu den verbrückenden Ga-Atomen (Mittelwert 254.4 pm), 274.7–275.5 pm für die Dreieckskanten (Mittelwert 275.1 pm) und 280.8–282.7 pm für die Prismenkannten parallel zur dreizähligen Achse (Mittelwert 281.6 pm); Ga-C 200.3 pm (Mittelwert).

- [12] L. M. McKee, Z.-X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4781; H. Binder, R. Kellner, K. Vaas, M. Hein, F. Baumann, M. Wanner, R. Winter, W. Kaim, W. Hönl, Y. Grin, U. Wedig, M. Schultheiß, R. K. Kremer, H. G. von Schnering, O. Groeger, G. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1059.

Stereoselektive Mehrfachfunktionalisierung von Pyrylium-Salzen durch Dominoreaktionen mit 2-Siloxybuta-1,3-dienen**

Uwe Beifuss,* Kim Goldenstein, Frank Döring, Christopher Lehmann und Mathias Noltemeyer

Die Entwicklung von Mehrkomponenten-Dominoreaktionen, mit denen sich mehrere einfache Edukte in einem Schritt stereoselektiv in komplexe Zielverbindungen, etwa anellierte oder verbrückte Polycyclen, umwandeln lassen, ist besonders attraktiv.^[1] Pyrylium-Salze sind leicht zugängliche, reaktive Heteroarene, die bevorzugt mit Nucleophilen reagieren. Außer Umsetzungen, die unter Erhaltung des Rings ablaufen, sind auch solche bekannt, bei denen sich die Primäraddukte durch Ringöffnung oder anschließende Ringtransformation stabilisieren.^[2] Dagegen kennt man nur wenige stereoselektive Reaktionen, die ausgehend von Pyrylium-Salzen zu komplexen Ringsystemen führen. Eine Ausnahme sind die zunächst unter anderem von den Arbeitsgruppen von Sammes und später von Wender, Mascareñas und Magnus zu einem attraktiven Zugang zu verschiedenen Ringsystemen und Naturstoffen entwickelten 1,3-dipolaren Cycloadditionen von 3-Oxidopyrylium-Salzen.^[3]

Ein Konzept, mit dem sich Produkte höherer Komplexität in diastereomerenreiner Form aus einfachen Bausteinen

[*] Priv.-Doz. Dr. U. Beifuss, Dr. K. Goldenstein, Dipl.-Chem. F. Döring
Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)

Fax: (+49) 551-39-9660

E-mail: ubeifuss@gwdg.de

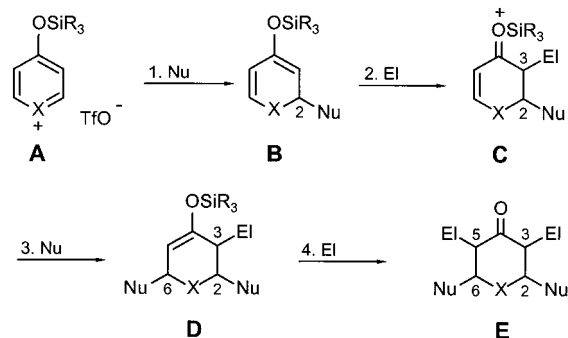
Dipl.-Chem. C. Lehmann, Dr. M. Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen

Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder vom Autor anzufordern.

herstellen lassen, ist die Mehrfachfunktionalisierung positiv geladener Heteroarene. Dabei reagiert **A** zuerst mit einem Nucleophil regioselektiv an C-2. Das Produkt **B** kann dann mit einem Elektrophil an C-3 unter Bildung des Michael-Acceptors **C** abreagieren. Nochmalige Umsetzung mit einem Nucleophil an C-6 und einem Elektrophil an C-5 liefern den trisubstituierten Heterocyclus **D** bzw. den tetrasubstituierten Heterocyclus **E** (Schema 1). Nach Arbeiten zur selektiven

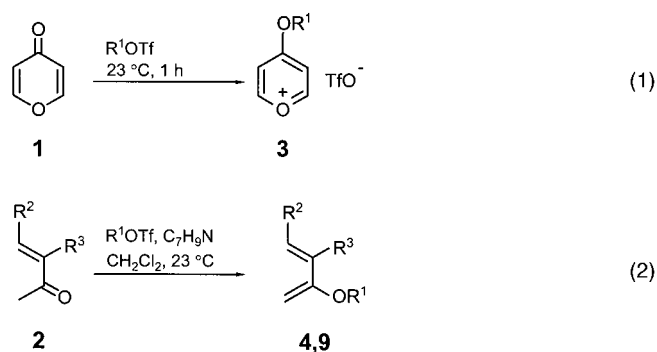


X = NR', O, S

Schema 1. Mehrfachfunktionalisierung positiv geladener Heteroarene.

Mono- und Bisfunktionalisierung benzanellierter Systeme^[4] berichten wir hier über die erstmalige selektive Tris- und Tetrafunktionalisierung von 4-Siloxy-pyrylium-triflaten durch Dominoreaktionen mit zwei Äquivalenten eines 2-Siloxybuta-1,3-diens.

Die als Edukte benötigten 4-Siloxy-pyrylium-triflate **3** lassen sich leicht in situ aus Pyran-4-on **1** und Silyltriflaten R¹OTf unter milden Bedingungen herstellen [Gl. (1)] und mit 2-Siloxybuta-1,3-dien **4** oder **9** umsetzen. Diese werden im selben Reaktionskolben durch Reaktion α,β -ungesättigter Methylketone **2** mit Silyltriflaten in Gegenwart von 2,6-Lutidin ebenfalls in situ generiert [Gl. (2)].

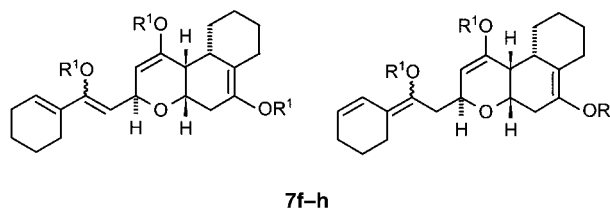


Die Reaktionen von 1.0 Äquiv. **1** und 2.0 Äquiv. **2** mit insgesamt 4.5 Äquiv. eines Silyltriflats ergeben als einzige Produkte die Tetrahydro-2H-chromene **7** mit fast ausnahmslos sehr guten Ausbeuten. Bei dieser Trisfunktionalisierung von Pyrylium-Salzen kommt es zunächst zu einer Domino-1,2/1,4-Addition des 4-Siloxy-pyrylium-triflats **3** an das 2-Siloxybuta-1,3-dien **4**.^[5] Das dabei über **5** gebildete anellierte Intermediat **6** reagiert dann mit einem weiteren Molekül **4** unter 1,4-Addition diastereoselektiv zu **7**. So lassen sich in einem Schritt drei neue C-C-Bindungen und vier stereogene Zentren aufbauen (Tabelle 1). Die neue Methode ist auch

Tabelle 1. Tetrahydro-2H-chromene **7** durch Dominoreaktionen von **3** und **4**.^[a]

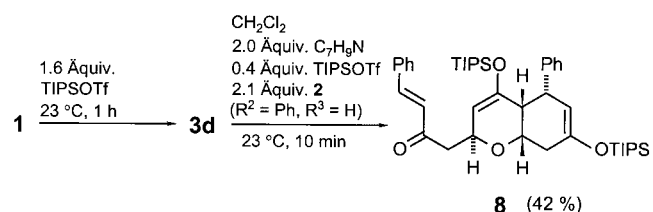
3	R ¹	4	R ²	R ³	7	Ausb. [%]	E/Z
a	TBDMS	a	Ph	H	a	96	4.0:1.0
b	TES	b	Ph	H	b	98	4.1:1.0
c	TDMS	c	Ph	H	c	90	3.8:1.0
a	TBDMS	d	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CN	H	d	80	11.0:1.0
a	TBDMS	e	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	H	e	35	1.3:1.0
a	TBDMS	f	(CH ₂) ₄		f	86	[b]
b	TES	g	(CH ₂) ₄		g	98	[b]
d	TIPS	h	(CH ₂) ₄		h	99	[b]
e	TMS	i	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CO ₂ Me	H	i	62	3.4:1.0
e	TMS	j	<i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂	H	j	56	nur E

[a] TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TES = Triethylsilyl, TDMS = Thexyldimethylsilyl, TIPS = Triisopropylsilyl, TMS = Trimethylsilyl. [b] Die Produkte **7f–h** wurden als Gemische zweier Konstitutionsisomere isoliert.



deshalb interessant, weil eine ganze Reihe von Naturstoffen mit diesem Ringsystem bekannt ist.^[6]

Am Beispiel der Reaktion von Pyran-4-on **1** mit Benzal-aceton **2** (R² = Ph, R³ = H) und TIPSOTf (Triisopropylsilyltriflat) konnten wir zeigen, dass die Menge des Silyltriflats einen gravierenden Einfluss auf die Produktbildung ausübt: Werden nämlich 1.0 Äquiv. **1** und 2.1 Äquiv. **2** (R² = Ph, R³ = H) mit nur 2.0 Äquiv. TIPSOTf umgesetzt, isoliert man ausschließlich **8** (Schema 2). Offensichtlich ist die Reaktivität der Systeme, die **7** bzw. **8** ergeben, nicht ausreichend, um den zweiten Ringschluss zu erzwingen. Um die Reaktionen in diese Richtung zu lenken, erhöhten wir einerseits die Reaktivität der 2-Siloxybuta-1,3-diene und andererseits die der Silyltriflate.



Schema 2. Zum Einfluss der Menge des eingesetzten Silyltriflats.

Die Bedeutung der Reaktivität der 2-Siloxybuta-1,3-diene zeigt sich bei den Umsetzungen von **3** mit den Silylenolethern **9** diverser 1-Acetylcyclopentene. Mit diesen hochreaktiven Reagentien gelingt auch der zweite Ringschluss problemlos, und man erhält ausschließlich die Dicyclopenta[*a,j*]octahydroxanthen-9-one **10** (Tabelle 2). Wir nehmen an, dass sie durch sequentielle Domino-1,2/1,4-Addition und Domino-1,4/1,4-Addition aus **3** und zwei Äquivalenten **9** entstehen. Bei diesen Reaktionen isolieren wir nur jeweils eines von 32 möglichen Diastereomeren. Die relative Konfiguration folgt aus der Analyse der NMR-Spektren, die durch die C_2 -Symmetrie der Verbindungen erleichtert wird. Die Strukturzuordnungen werden durch die Röntgenstrukturanalyse von **10d** bestätigt.^[7]

Die Produktbildung ließ sich auch durch die Reaktivität des Silyltriflats lenken, wenn auch in eine völlig unerwartete

Tabelle 2. Dicyclopenta[*a,j*]octahydroxanthen-9-one **10** durch Dominoreaktionen von **3** und **9**.

$3 + 2 \xrightarrow[23\text{ }^{\circ}\text{C, 15 h}]{1.5\text{ Äquiv. R}^1\text{OTf, 4.5 Äquiv. C}_7\text{H}_9\text{N, CH}_2\text{Cl}_2}$

3	R¹	9	R²	R³	10	Ausb. [%]
a	TBDMS	a	H	H	a	85
e	TMS	b	H	H	b	75
d	TIPS	c	H	H	c	33
a	TBDMS	d	CO ₂ Me	CO ₂ Me	d	58
e	TMS	e	CO ₂ Me	CO ₂ Me	e	51
a	TBDMS	f	=CH(CH ₃) ₂		f	31
a	TBDMS	g	CH(CH ₃) ₂	H	g	61

Tabelle 3. Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene **12** durch Dominoreaktionen von 4-Trimethylsiloxyppyrylium-triflat **3e** und 2-Trimethylsiloxybuta-1,3-dienen **4k–o**.

$3\mathbf{e} + 2$
 $\xrightarrow[23\text{ }^{\circ}\text{C, 15 h}]{1.5\text{ \AA} \text{quiv. TMSOTf, 4.5 \AA} \text{quiv. C}_7\text{H}_9\text{N, CH}_2\text{Cl}_2}$
 $\left[\right]$
 $\mathbf{7}$

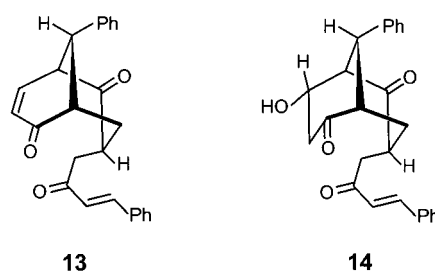
$\mathbf{4k-o}$

$\xrightarrow{\quad}$
 $\left[\right]$
 $\xrightarrow{\quad}$
 $\mathbf{12}$

$\mathbf{11}$

3	R¹	4	R²	R³	12	Ausb. [%]
e	TMS	k	Ph	H	a	94
e	TMS	l	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe	H	b	51
e	TMS	m	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	H	c	80
e	TMS	n	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CN	H	d	54
e	TMS	o	(CH ₂) ₄		e	96

Richtung: Zu unserer Überraschung ergaben die Umsetzungen des Trimethylsiloxyppyrylium-triflats **3e** mit zwei Äquivalenten der 2-Trimethylsiloxybuta-1,3-diene **4k–o** in Gegenwart des hochreaktiven TMSOTf selektiv die Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene **12** (Tabelle 3). Wir gehen davon aus, dass es bei dieser Dreikomponentenreaktion nach Bildung von **7** durch TMSOTf zur Spaltung des Pyranrings unter Generierung der Bisallylkationen **11** kommt, die intramolekular und stereokontrolliert zu den Endprodukten **12** umlagern. Beim Aufbau dieser hochfunktionalisierten überbrückten Systeme werden in einer Stufe vier neue C-C-Bindungen und fünf stereogene Zentren gebildet. Dies ist umso interessanter, als es zwar eine Reihe biologisch aktiver Naturstoffe mit Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst, aber kaum stereoselektive Zugänge zu diesem Ringsystem gibt.^[8] Die Struktur der Produkte wurde durch NMR-Analyse der durch Derivatisierung bzw. Hydrolyse von **12a** erhaltenen Verbindungen **13** und **14**



bestimmt.^[9] Von **13** liegt auch eine Röntgenstrukturanalyse vor.^[7] Von diesem Reaktivitätsmuster weichen lediglich **4i,j** sowie **9b,e** ab, die ausschließlich **7i,j** bzw. **10b,e** ergeben.

Experimentelles

1.00 mmol Pyran-4-on **1** versetzte man unter Argon mit 4.50 mmol Silyltriflat. Nach 1 h bei RT gab man 3 mL Dichlormethan, 4.50 mmol 2,6-Lutidin und eine Lösung von 2.0 mmol des α,β -ungesättigten Ketons **2** in 2 mL Dichlormethan zu und rührte 15 h bei RT. Man versetzte mit 10 mL ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, extrahierte dreimal mit je 10 mL Dichlormethan, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Die Aufarbeitung wurde unter Argon durchgeführt. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch Flash-Chromatographie an Kieselgel.

Eingegangen am 8. September 2000 [Z15777]

- [1] L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115–136.
- [2] Übersicht über Pyrylium-Salze: W. Schroth, W. Dölling, A. T. Balaban, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. E7b/2, **1992**, S. 755–1004.
- [3] a) Übersichten über Oxidopyrylium-Salze: A. R. Katritzky, N. Dennis, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 827–861; P. G. Sammes, *Gazz. Chim. Ital.* **1986**, 116, 109–114; b) P. A. Wender, J. L. Mascareñas, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 2115–2118; c) J. R. Rodríguez, A. Rumbo, L. Castedo, J. L. Mascareñas, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4560–4563; d) W. E. Bauta, J. Booth, M. E. Bos, M. Deluca, L. Diorazio, T. J. Donohoe, C. Frost, N. Magnus, P. Magnus, J. Mendoza, P. Pye, J. G. Tarrant, S. Thom, F. Ujjainwalla, *Tetrahedron* **1996**, 45, 14081–14102.
- [4] Monofunktionalisierung: a) U. Beifuss, S. Ledderhose, *Synlett* **1997**, 313–315; b) U. Beifuss, M. Tietze, H. Gehm, *Synlett* **1996**, 182–184; Bisfunktionalisierung: c) U. Beifuss, G. Feder, T. Bes, I. Usón, *Synlett* **1998**, 649–651; d) U. Beifuss, M. Taraschewski, *J. Chem. Soc. Perkin*

- Trans.* **1997**, 2807–2809; e) U. Beifuss, H. Gehm, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 705–707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 647–649; f) U. Beifuss, S. Ledderhose, *Synlett* **1995**, 938–940.
- [5] Untersuchungen zum Mechanismus der Anellierung von Benzothio-pyrylium-triflaten legen eine zweistufige Domino-1,2/1,4-Addition nahe.^[4e]
- [6] Ausgewählte Naturstoffe: a) U. Warmers, A. Rieck, W. A. König, H. Muhle, *Phytochemistry* **1999**, 51, 679–682; b) H. Tazaki, J. Zapp, H. Becker, *Phytochemistry* **1995**, 39, 859–868; c) E. Ghisalberti, C. Y. Rowland, *J. Nat. Prod.* **1993**, 56, 1799–1804; d) M. Sugano, A. Sato, Y. Iijima, T. Oshima, K. Furuya, H. Kuwano, T. Hata, H. Hanzawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5463–5464.
- [7] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-148324 (**10d**) und -147895 (**13**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Synthese von Bicyclo[3.3.1]nonanen: a) J. A. Peters, *Synthesis* **1979**, 321–336; Naturstoffe mit Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst: b) T. Hashimoto, H. Koyama, M. Tori, S. Takaoka, Y. Asakawa, *Phytochemistry* **1995**, 40, 171–176; c) M. S. Butler, R. J. Capon, *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 1363–1374; d) G. Schulte, P. J. Scheuer, O. J. McConnell, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 552–554.
- [9] **13** wurde durch Umsetzung von **12a** mit 10-proz. H₂SO₄ in THF (RT, 1 h) in 35 % Ausbeute isoliert. **14** ließ sich durch Reaktion von **12a** mit 2.0 Äquiv. Tetrabutylammoniumfluorid in THF (0 °C, 10 min) in 80 % Ausbeute gewinnen.

Herstellung und Eigenschaften von Gold-Einkristall-Ultramikroelektroden**

Vladimir Komanicky und W. Ronald Fawcett*

Ultramikroelektroden (UMEs) spielen in der Elektrochemie und der Elektroanalyse eine bedeutende Rolle, da bei ihnen im Unterschied zu Elektroden mit üblicheren Abmessungen besondere Bedingungen hinsichtlich des Massentransfers bestehen.^[1] Diese Eigenschaft ermöglicht die Untersuchung der Kinetik sehr schneller Elektronentransferreaktionen wie der Elektrooxidation von Ferrocen.^[2] Die auf gewöhnlichem Weg aus Metallen hergestellten UMEs sind notwendigerweise polykristallin, weshalb sich die Kristallinität und damit die Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht von Elektrode zu Elektrode unterscheiden. Aufgrund dessen kann der Einfluss der Grenzflächeneigenschaften auf die Kinetik sehr schneller Elektronentransferprozesse mit diesen Elektroden nicht untersucht werden.

Elektrochemische Methoden zur kinetischen Untersuchung langsamer Elektronentransferprozesse an Gold-Ein-

kristall-Elektroden mit wohldefinierten Oberflächeneigenschaften sind inzwischen etabliert.^[3] Gold-Einkristalle werden gewöhnlich nach der Czochralski-Methode oder durch Zonenschmelzen hergestellt und mit Hilfe von Röntgengoniometern so geschnitten, dass eine Fläche mit bekannter kristallographischer Orientierung erhalten wird.^[4] Bei einer weiteren bekannten Methode zur Herstellung von nano- und mikrometergroßen Gold-Einkristallen werden Silicatgele verwendet.^[5] Ein wichtiges Beispiel ist die Methode von Kratochvil et al.,^[6] mit der dünne Goldplättchen mit der Hauptfläche (111) hergestellt werden können. Die Mikrokristalle sind hexagonal oder trigonal und weisen effektive Scheibendurchmesser d_{eff} ^[7] zwischen 5 und 200 µm und Dicken zwischen 0.05 und 0.1 µm auf. Aus diesen Mikrokristallen haben wir Einkristall-UMEs (single crystal UMEs, SCUMEs) hergestellt, die wegen der geringen Dicke und der damit verbundenen Zerbrechlichkeit der Kristalle allerdings schwer handzuhaben sind.

Im Folgenden beschreiben wir eine neue elektrochemische Methode, nach der robuste Goldkristalle mit vorwiegend (100)- und (111)-Flächen in einem Silicatgel erhalten werden können. Das HCl und HAuCl₄ enthaltende Gel wird bei niedrigem pH-Wert hergestellt. Leitet man über zwei Gold-elektroden einen geringen Strom durch das Gel, wird an der Kathode metallisches Gold und an der Anode gasförmiges Cl₂ abgeschieden. Überraschenderweise können nach 24 Stunden aber auch Goldkristalle nahe der Anode gefunden werden. Cl₂ reagiert mit dem Gold der Anode und bildet einen metastabilen Au¹-Komplex [Gl. (1)],^[8] der in einiger Entfernung von der Anode disproportioniert [Gl. (2)].^[9] Das Gel und der pH-Wert bestimmen dabei wesentlich die Bedingungen für die Keimbildung und das Wachstum der Goldkristalle.

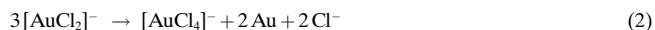


Abbildung 1 zeigt repräsentative Mikrokristalle, die auf diese Weise in der elektrochemischen Zelle hergestellt wurden. Die Kristalle sind vorwiegend drei- (b, e) oder sechseckige Plättchen (a) mit der (111)-Fläche als Hauptfläche. Rechteckige Flächen (d) entsprechen der (100)-Orientierung. Die Kristalle können mit Hilfe eines Kristallformen-Atlas weiter charakterisiert werden.^[10] Die Kristallflächen sahen unter dem Rasterelektronenmikroskop glatt aus, Stufen oder Terrassen aus einzelnen Atomlagen konnten nicht entdeckt werden. Die Dichte des Gels hat großen Einfluss auf die Kristallqualität.

Ein ausgewählter Mikrokristall wurde zunächst mit „Goldfarbe“, welche durch Erhitzen in metallisches Gold überführt werden kann, an einen Gold-Mikrodraht geklebt. Unter dem Mikroskop wurde dieser Kristall dann mit einem speziellen Mikromanipulator ausgerichtet (Abbildung 2), sodass die zum Einsatz als Mikroelektrode gewählte Kristallfläche (Arbeitsfläche) parallel zum Mikroskoptisch lag. Kristall und Draht wurden daraufhin so mit Epoxyharz isoliert, dass ausschließlich die Arbeitsfläche des Kristalls unbedeckt blieb. Abbildung 3 zeigt einen hexagonalen Mikrokristall mit einem effektiven Scheibendurchmesser von ungefähr 10 µm auf

[*] Prof. W. R. Fawcett, V. Komanicky
Department of Chemistry
University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Fax: (+1) 530-752-8995
E-mail: fawcett@indigo.ucdavis.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Washington (Grant CHE-9729314), unterstützt.