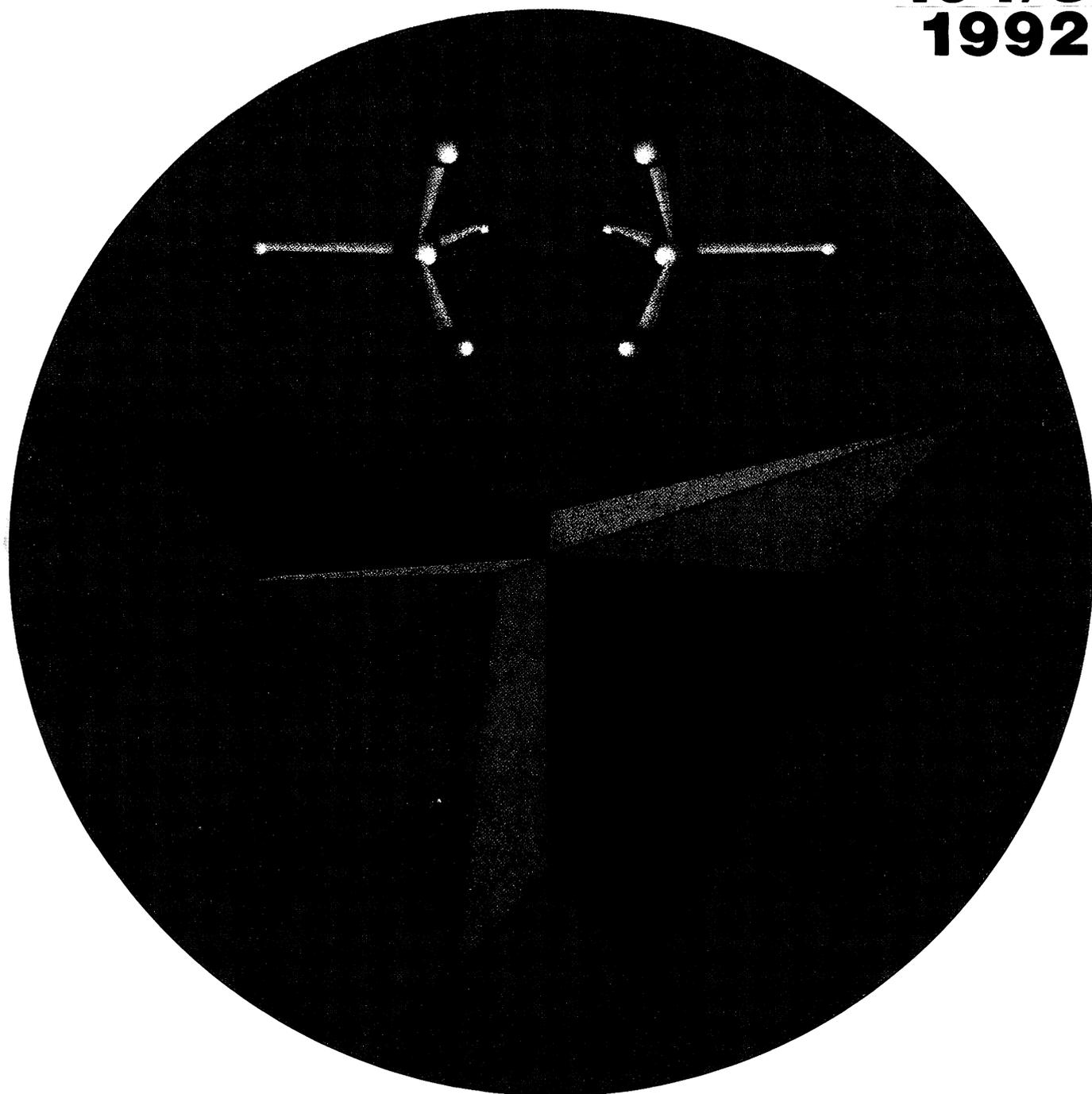


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

104/8
1992



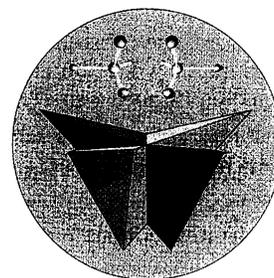
Aufsätze: Chiralitätsmaße · Nitrido-Komplexe · Radialene · In-vitro-Selektion
Highlights: Peptidnucleinsäuren · Artificielle Replikation · Eisen-Sauerstoff-Komplexe

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

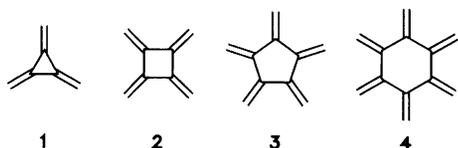
104 (1992) 8

Das Titelbild zeigt im Zentrum zwei sich durchdringende Tetraeder in den Farben der Princeton University, die nicht zur Deckung zu bringende Spiegelbilder voneinander sind. Gemäß einem der von Mislow et al. auf den Seiten 1012 ff. diskutierten Chiralitätsmaße sind diese beiden Tetraeder maximal asymmetrisch. Die klassischen asymmetrischen Formen der Organischen Chemie sind die Folge eines tetraedrisch von vier verschiedenen Atomen umgebenen zentralen Kohlenstoffatoms, wie es die Kugel-Stab-Modelle eines Enantiomerenpaars über den Tetraedern veranschaulichen. Der Aufsatz von Mislow et al. bietet eine kritische Diskussion der verschiedenen Chiralitätsmaße sowie einen aktuellen Überblick über die Versuche zur Quantifizierung der Chiralität – und damit sicherlich Stoff für viele Diskussionen (und Correspondenz).



Aufsätze

Die ungewöhnlichen Molekülstrukturen und π -Elektronensysteme von Radialenen sind für Synthesechemiker und Theoretiker gleichermaßen eine Herausforderung. Zwei bewährte präparative Methoden, die zu dieser Substanzklasse mit den Stammverbindungen 1–4 führen, sind olefinbildende Reaktionen an bereits vorhandenen Cycloalkan-Gerüst sowie die thermische und Metall-induzierte Cyclooligomerisierung von $[n]$ Cumulenen. In jüngster Zeit sind auch Materialwissenschaftler bei der Suche nach organischen Leitern und Ferromagneten auf diese Verbindungen aufmerksam geworden.

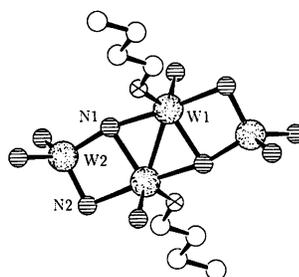


H. Hopf*, G. Maas*

Angew. Chem. 1992, 104, 953...977

Darstellung und Eigenschaften, Reaktionen und Anwendungsmöglichkeiten von Radialenen

Neue Synthesen und zahlreiche Strukturbestimmungen haben das noch junge Gebiet der Nitridokomplexe außerordentlich belebt. Der Nitridoligand kann in einer Vielzahl von Koordinationsarten auftreten, wie im Bild rechts anhand der seltenen T-förmigen Brückenfunktion (N1) exemplarisch gezeigt ist. Auch praktische Anwendungen dieser Komplexe wurden bereits realisiert: Komplexe mit terminaler Nitridogruppe werden als Radiopharmazeutika eingesetzt und Nitrido-Molybdänkomplexe eignen sich als Katalysatoren bei der Olefinmetathese.



K. Dehnicke*, J. Strähle

Angew. Chem. 1992, 104, 978...1000

Nitrido-Komplexe von Übergangsmetallen

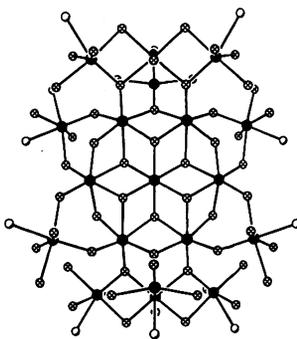
Je mehr unterschiedliche Moleküle in einer Synthese erhalten werden, um so besser – von dieser für die meisten Chemiker verrückten Devise lassen sich seit kurzem eine Reihe von Chemikern und Molekularbiologen leiten. Sie reichern aus einer sehr großen Zahl *verschiedener* Nucleinsäuremoleküle (RNA und DNA) diejenigen an, die bestimmte Eigenschaften haben, z.B. bestimmte Proteine, andere Oligonucleotide oder auch „kleine“ Moleküle spezifisch binden. Dazu wird in der Annahme, irgendeines der Moleküle im Ausgangspool werde schon die richtige Rezeptorstruktur haben, selektiert, z.B. durch Affinitätschromatographie, und dann – durch Polymerase-Kettenreaktion – amplifiziert. Auch wenn die Terminologie es nicht verrät – hier geht es um *Organische Chemie!*

„Mehr“ oder „weniger“ chiral – was bedeutet das, und sind dazu auch quantitative Aussagen möglich? An Dreiecken und Tetraedern – also in zwei bzw. drei Dimensionen – stellen die Autoren die von ihnen entwickelten Methoden zur Quantifizierung der Chiralität vor und vergleichen sie mit den Ansätzen anderer Forschungsgruppen. Die Chiralitätsmaße lassen sich in zwei Klassen einteilen: Die einen vergleichen das Untersuchungsobjekt mit einem achiralen Referenzobjekt, die anderen mit seinem Enantiomorph. Als vielseitiger anwendbar erwies sich der zweite Ansatz, und dabei insbesondere das Hausdorff-Maß, das auf den Abständen identischer Punkte der Enantiomorphe eines Objekts bei optimaler Überlappung der beiden Enantiomorphe basiert und das die Autoren für das bisher beste Chiralitätsmaß halten. Doch der Weg von der Formanalyse starrer, abstrakter Objekte zu der flexibler Moleküle und damit zu einer Verknüpfung des Chiralitätsgrades mit physikalischen oder chemischen Eigenschaften ist noch weit.

Highlights

Replikative Informationssysteme sind das Signal für den Aufbruch der Evolution in ihre biologische Phase, sind das Leitmotiv für unseren wissenschaftlichen Nachvollzug, sind der Beginn der Wege der Chemie in die Komplexität. Neue Schritte auf diesem Weg sind in den letzten Jahren den Arbeitsgruppen um von Kiedrowski, Orgel und Rebek gelungen, über die – einen weiten Bogen spannend und die neuen Ergebnisse historisch einordnend – berichtet wird.

Bildung und Aufbau natürlich vorkommender Hydroxo(oxo)polyeisen-Verbindungen zu verstehen, ist aufgrund der Wichtigkeit dieses Elements für die Bio- und Geosphäre von zentraler Bedeutung und war Anstoß für die Synthese einer ganzen Reihe von Modellverbindungen. Powell et al. gelang kürzlich mit der Synthese von Fe-O-Clustern mit 17 und 19 Eisenatomen ein weiterer Durchbruch – geben deren Clusterkerne doch exakt die Anfangsstadien der Biomineralisation von Eisenoxiden mit Schichtstruktur wieder. **1** zeigt die Struktur der Fe₁₉-Verbindung [● = Fe, ● = O, ○ = N (Aminligand)].



1

M. Famulok*, J. W. Szostak*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1001**... 1011

In-vitro-Selektion spezifisch ligandenbindender Nucleinsäuren

A. B. Buda, T. Auf der Heyde, K. Mislow*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1012**... 1031

Quantifizierung der Chiralität

S. Hoffmann

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1032**... 1035

Artifizielle Replikationssysteme

K. S. Hagen*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1036**... 1038

Modellverbindungen für die Eisen-Sauerstoff-Aggregation und die Biomineralisation

For the USA and Canada: ANGEWANDTE CHEMIE (ISSN 0044-8249) is published monthly by VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788; Telefax (305) 428-8201; Telephone (305) 428-5566 or (800) 422-8824. Second-class postage paid at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 555.00/581.00 (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00/190.00 (air mail). – Printed in the Federal Republic of Germany.

U.S. POSTMASTER: Send address changes to ANGEWANDTE CHEMIE, c/o VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1788.

Ein Peptid- anstelle eines Zucker-Phosphat-Rückgrats weisen die jüngst von P. E. Nielsen et al. hergestellten, mit Molecular Modeling maßgeschneiderten Oligonucleotide auf, die gegenüber chemisch modifizierten Oligonucleotiden einige Vorteile bieten: Sie sind mit der Merrifield-Synthese in größeren Mengen verfügbar, aufgrund des nichtionischen Peptidteils relativ unempfindlich gegenüber Nucleasen und haben sehr gute Hybridisierungseigenschaften, wie PNA-DNA-Bindungsstudien zeigen. All dies macht die neuen DNA-Mimetika zu außerordentlich interessanten Untersuchungsobjekten im Hinblick auf einen Einsatz als Antisense-Agentien.

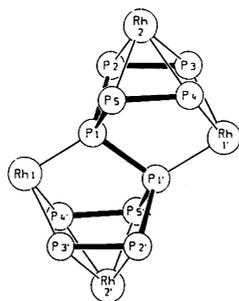
C. Meier, J. W. Engels*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1039**... 1041

Peptidnucleinsäuren (PNAs) – ungewöhnliche Eigenschaften nichtionischer Oligonucleotid-Analoga

Zuschriften

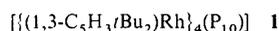
Zwei P-P-Bindungen im P_{10} -Liganden, einem all-Phosphor-Analogon von Dihydrofulvalen, müssen geöffnet sein, damit jedes Rh-Atom im Komplex **1** die 18-Valenzelektronenkonfiguration erreicht [Strukturbild rechts ohne 1,3- $C_5H_3tBu_2$ -Liganden]. Das polycyclische Rh_4P_{10} -Gerüst ist zentrosymmetrisch.



O. J. Scherer*, B. Höbel,
G. Wolmershäuser

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1042**... 1043

Zweifach kantengeöffnetes P_{10} -Dihydrofulvalen als 16-Elektronendonorligand

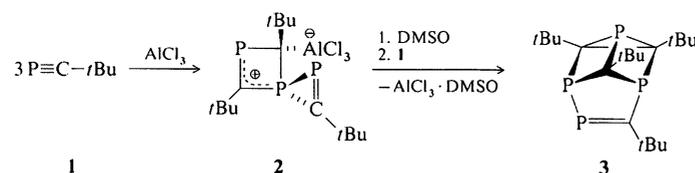


In einer hochselektiven Reaktion wird das spirocyclische $tBuC\equiv P$ -Trimer **2** gebildet, setzt man das Phosphaalkin **1** mit der Lewis-Säure $AlCl_3$ um. Mit Dimethylsulfoxid (DMSO) kann das Diphosphet freigesetzt werden, das sich unter P-P-Bindungsspaltung in der Diphosphireneinheit zum 1,3,5-Triphospha-Dewar-Benzol umlagert. Dieses kann mit **1** durch eine Homo-Diels-Alder-Reaktion unter Bildung des Tetraphosphacuban-Isomers **3** abgefangen werden. Alle diese Reaktionsschritte sind neuartig.

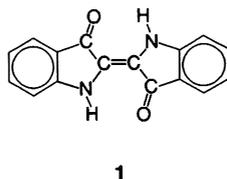
B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas,
M. Regitz*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1043**... 1046

Spirocyclotrimerisierung eines stabilen Phosphaalkins mit Aluminiumchlorid – Schlüsselreaktion zur Erzeugung von Triphospha-Dewar-Benzolderivaten



Durch Triethanolamineisen-Komplexe als Mediatoren bei der Elektrolyse lässt sich in wässrig-alkalischer Lösung Indigo **1** in die laugenlösliche Leukoverbindung – ein zentraler Schritt bei der Verwendung von Indigo als Textilfarbstoff – überführen. Da bei konventionellen Verfahren die Reduktionsmittel wie $Na_2S_2O_4$ nicht zurückgewonnen und so die Prozeßbäder nicht recycelt werden können, ist dieser neue reversible Ansatz von großem Interesse.

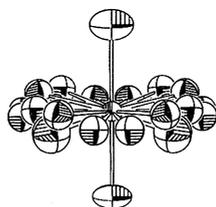


T. Bechtold*, E. Burtscher*, A. Amann,
O. Bobleter

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1046**... 1047

Reduktion von dispergiertem Indigo durch indirekte Elektrolyse

Überkapptes Oktaeder, überkapptes trigonales Prisma und pentagonale Bipyramide – diese drei Polyeder sind die möglichen Strukturtypen für Verbindungen mit Koordinationszahl sieben. TeF_7 , CH_3OTeF_6 und $trans-(CH_3O)_2TeF_5^-$ sind jeweils pentagonalbipyramidal gebaut, wobei die größeren Methoxygruppen die axialen Positionen einnehmen. Die äquatorialen F-Atome befinden sich leicht unterhalb und oberhalb der idealen Fläche. Rechts ist die Struktur von TeF_7^- im Kristall mit vierfach fehlgeordneten äquatorialen F-Atomen zu sehen.

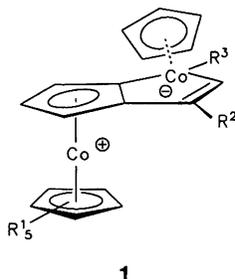


A.-R. Mahjoub, T. Drews, K. Seppelt*

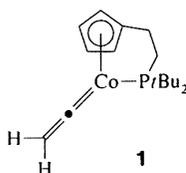
Angew. Chem. **1992**, *104*, **1047**... 1050

Die pentagonale Bipyramide als Strukturprinzip von Verbindungen mit Koordinationszahl sieben

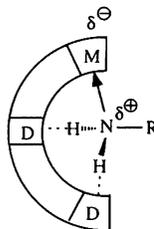
Ungewöhnliche Co₂-Komplexe 1 mit einer cobaltabicyclischen Struktureinheit, die aus einem planaren CoC₄- und einem gefalteten C₅-Ring aufgebaut ist, entstehen bei der Reaktion von **2** mit bestimmten Silylalkinen unter (Alkin)C-Si-Bindungsspaltung und H-Verschiebung. Die für Reaktionen mit Fischer- oder Schrock-Carbenkomplexen charakteristische Insertion der Alkine in die M=C-Bindung ist bei **2**, das einen Cyclopentadienylidenliganden enthält, nicht zu beobachten. R¹₅ = EtMe₄, R² = R³ = SiMe₃.



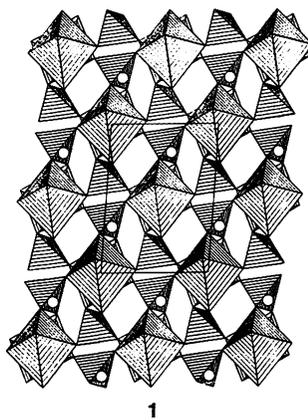
Die Alkintrimerisierung zu Arenen, die üblicherweise bei der Umsetzung von Cyclopentadienylcobalt(II)-Komplexen mit Alkinen beobachtet wird, läßt sich durch Chelatbildung mit einem an den Cyclopentadienylliganden gebundenen „Phosphanarm“ unterbinden. Statt dessen können Alkin Komplexe in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Der Einsatz von Ethin selbst führt in 88% Ausbeute zum Vinylidenkomplex **1**, einem möglichen Vorläufer für Carbencobaltkomplexe.



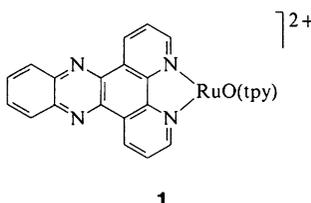
Eine reversible dative Bindungsbeziehung zwischen dem Borzentrum (M) des Wirts und dem N-Atom primärer Amine unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amin-H-Atomen und zwei O-Atomen (D) des Kronenetherwirts – so läßt sich ein neues Konzept der molekularen Erkennung beschreiben (schematische Darstellung rechts). Das Ausmaß und die Richtung der molekularen Erkennung bei Variation der Reste R am Amin ist präzedenzlos.



Eine Wanderung von Mn³⁺-Ionen in vorher unbesetzte Oktaederlücken, wobei die Sauerstoff- und Phosphorlagen nahezu unverändert bleiben, tritt im Zuge der Umsetzung von MnPO₄ · H₂O mit LiNO₃ zur Titelverbindung auf (siehe Polyederdarstellung rechts, Li-Atome als leere Kreise, MnO₆-Oktaeder und PO₄-Tetraeder, H-Atome weglassen). Neben diesen überraschenden kristallchemischen Effekten interessieren derartige topotaktische Reaktionen auch für die Herstellung neuer Materialien z. B. für Batterien und Ionenleiter.



Eine Ru^{IV}O-Funktionseinheit und ein intercalierender Heteroligand, Dipyridophenazin (dppz), sind im Titelkomplex **1** vereinigt und bewirken dessen hohe DNA-Spaltungsaktivität und DNA-Affinität. Im Festkörper sind die Moleküle des RuOH₂-Analogons von **1** (als ClO₄⁻-Salz), ähnlich wie Acridinorange und andere konventionelle Intercalatoren, über π-Stapelwechselwirkungen miteinander verknüpft; der Abstand zwischen den dppz-Einheiten beträgt 3.5 Å. tpy = 2,2',2''-Terpyridin.



H. Wadepohl*, W. Galm, H. Pritzkow, A. Wolf

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1050**...1052

Cyclopentadienylcobaltkomplexe von Cobaltapentalenen: Produkte der Reaktion von (μ-Cyclopentadienylidene)dicobaltkomplexen mit Silylalkinen

R. T. Kettenbach, C. Krüger, H. Butenschön*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1052**...1054

Inhibierung der [2+2+2]-Cyclisierung durch Chelatbildung: Alkin- und Vinylidenkomplexe mit Cyclopentadienylcobalt(II)

M. T. Reetz*, C. M. Niemeyer, M. Hermes, R. Goddard

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1054**...1056

Molekulare Erkennung von primären Aminen durch Dreipunktwechselwirkungen mit borhaltigen Wirtmolekülen

M. A. G. Aranda*, J. P. Attfield, S. Bruque

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1056**...1058

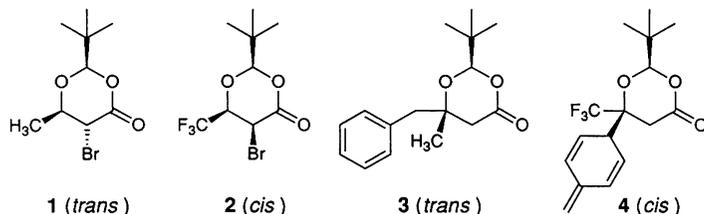
Änderung von Kationengitterplätzen beim Austausch von Wasserstoff- gegen Lithium-Ionen: Kristallstruktur von LiMnPO₄(OH)

N. Gupta, N. Grover, G. A. Neyhart, W. Liang, P. Singh, H. H. Thorp*

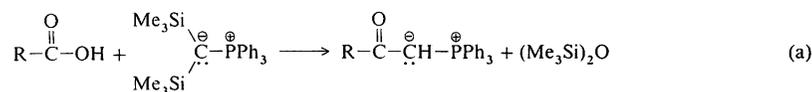
Angew. Chem. **1992**, *104*, **1058**...1060

[RuO(dppz)(tpy)]²⁺: ein DNA-Spaltungsreagens mit hoher DNA-Affinität

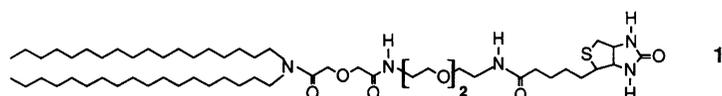
Überraschende Umkehr der Stereo- und Regioselektivität beim Übergang von CH_3 - zu CF_3 -Derivaten wird bei der Bromierung der entsprechenden Enolate zu **1** bzw. **2** sowie bei der konjugierten Addition der Benzylgruppe an die entsprechenden Dioxinonderivate zu **3** bzw. **4** beobachtet. Die mechanistische Deutung dieser Befunde steht noch aus.



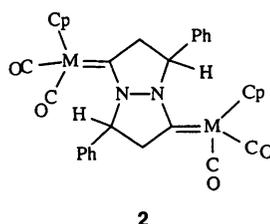
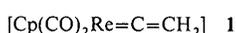
Acyl-Ylide und Hexamethyldisiloxan entstehen bei der Eintopfreaktion von freien Carbonsäuren mit Bis(trimethylsilyl)methylentriphenylphosphoran [Gl. (a)]. Auch Dicarbonsäuren und Aminosäuren lassen sich auf diese Weise umsetzen, nur *O*-geschützte Weinsäuren und Weinsäuremonoester führen zu undefinierten Eliminierungsprodukten.



Einen langen, flexiblen, hydrophilen Spacer muß das an einer Lipidmischmembran beteiligte Biotinlipid aufweisen, um eine spezifische Bindung des Proteins Streptavidin an diese Mischmembran zu ermöglichen. Dies ergaben Messungen mit einer Quarzmikrowaage, bei denen sich **1** als spezifisch bindend erwies. Mit diesem Verfahren konnte auch das Binden einer zweiten Proteinschicht aus biotinyliertem Fab-Fragment an die Streptavidinmatrix in Echtzeit verfolgt werden.



Hoch reaktiv ist der Rhenium-Vinylidenkomplex 1, der beispielsweise als potentes 1,3-Dienophil in [3+2]-Cycloadditionen mit Azinen fungieren kann: Bei der Umsetzung mit $\text{PhHC}=\text{N}-\text{N}=\text{CHPh}$ entsteht Komplex **2** ($\text{M} = \text{Re}$) mit einem nahezu planaren verbrückenden Liganden aus zwei kondensierten Fünfringen. Aber auch [2+2]-Cycloadditionen sind mit **1** möglich, wie die Reaktion mit $t\text{BuN}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$ zeigt, bei der Isocyanidkomplexe entstehen.

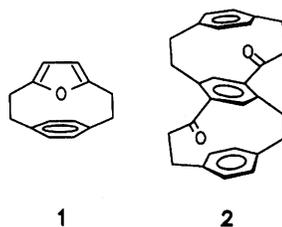


C. Kelley, L. A. Mercando, M. R. Terry, N. Lugan, G. L. Geoffroy*, Z. Xu, A. L. Rheingold

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1066**... 1068

Ein metallorganisches Analogon der Criss-cross-Cycloaddition

Überaus einfach und in guten Ausbeuten entsteht die dreilagige Verbindung **2** aus dem Cyclophan **1** durch Lewis-Säure-katalysierte Dimerisierung und anschließende Aromatisierung des zentralen Sechsrings. Dies sollte die für das Studium intramolekularer Wechselwirkungen zwischen π -Elektronensystemen besonders interessanten mehrlagigen Arene besser zugänglich machen.

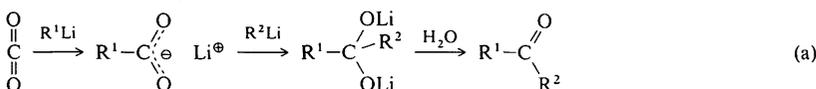


H. Hopf*, B. Witulski, P. Bubenitschek, P. G. Jones

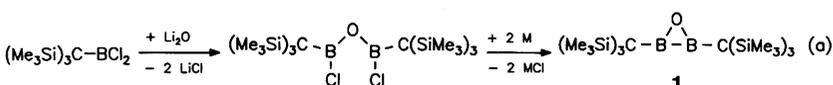
Angew. Chem. **1992**, *104*, **1068**... 1070

Spannungsaktivierte Bildung eines dreilagigen Phans

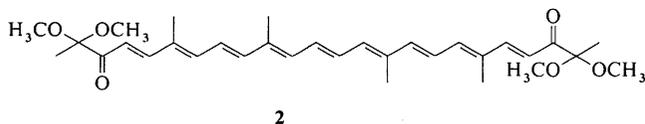
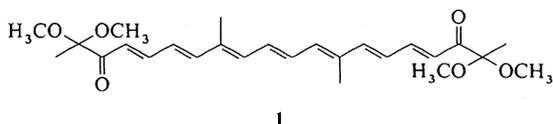
Nahezu beliebig substituierte Ketone und Aldehyde können aus Kohlendioxid gemäß Reaktion (a) hergestellt werden. Die Variation der Reaktionsbedingungen (kurze Reaktionszeit, Überschuss an Alkylolithiumverbindung) eröffnet auch den Zugang zu speziellen tertiären Alkoholen.



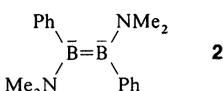
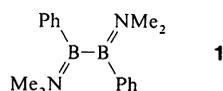
Unerwartet wenig reaktiv ist das Oxadiboriran 1, dessen nahezu lineare C-B-B-C-Kette und dessen sehr kurzer B-B-Abstand mit den Voraussagen von ab-initio-Rechnungen übereinstimmen und nahelegen, **1** als ein Diboran(2) RB=BR mit side-on-koordiniertem O-Atom zu verstehen. **1** entsteht gemäß Gleichung (a) in 54% Gesamtausbeute. M = Na/K-Legierung.



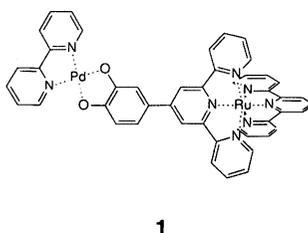
Trotz einer nur kleinen Energiedifferenz zwischen den energieärmsten angeregten Singulettzuständen S_1 und S_2 zeigen die beiden Carotinoide **1** und **2** duale Fluoreszenz. Erstmals konnte somit die energetische Lage des S_1 -Zustands, der durch UV/VIS-Anregung nicht zugänglich ist, abgeschätzt werden. Bei **1** ist er 3000–3500, bei **2** 3400–4000 cm^{-1} energieärmer als der S_2 -Zustand. In letzterem Bereich liegt auch die vermutete S_2 - S_1 -Differenz von β -Carotin.



Ein Ethen-Analogon mit B=B-Bindung und zwei negativ geladenen Borzentren (**2**) entsteht bei der Reduktion von **1** mit Li-Pulver zu 2-2 Li. Die B=B-Bindungsenergie läßt sich anhand UV-spektroskopischer Daten zu 40 kcal mol^{-1} abschätzen. Diese B-B-Doppelbindung wird auf Kosten von zwei B=N-Bindungen in **1** gebildet, was sich an der signifikanten Verlängerung der B=N-Bindungen beim Übergang von **1** nach **2** zeigt.



Heteropolynucleare Verbindungen mit photoaktiven Gruppen können schrittweise kontrolliert synthetisiert werden, wenn 3,4-Dimethoxyphenylterpyridin-Liganden zuerst über die N-Atome an ein Ru^{II} -Komplexfragment koordiniert, danach die zweite Bindungsstelle (OR-Gruppen) demaskiert und an diese ein Pd-Komplexfragment koordiniert wird. Zwischen den beiden Komplexteilen im Dikation **1** bestehen starke elektronische Wechselwirkungen, die sich in interessanten photochemischen Eigenschaften zeigen.



G. Zadel, E. Breitmaier*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1070**...1071

Eintopfsynthese von Ketonen und Aldehyden aus Kohlendioxid und Organolithiumverbindungen

P. Paetzold*, L. G eret-Baumgarten, R. Boese

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1071**...1073

Bis(trisyl)oxadiboriran

H. Bettermann*, M. Bienioschek, H. Ippendorf, H.-D. Martin*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1073**...1075

Duale Fluoreszenz modifizierter Carotinoide

A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1075**...1076

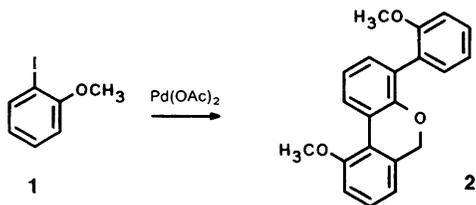
Reduktion eines Bor-Stickstoff-Analogons von 1,3-Butadien: Hinweise auf eine starke B-B- π -Bindung

C. A. Howard, M. D. Ward*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1077**...1079

Schrittweise Synthese von zweikernigen photoaktiven Komplexen mit einem verbr uckenden 3,4-Dihydroxyphenylterpyridin-Liganden

Eine dreifache Dominokuppelungsreaktion von *ortho*-Iodanisol **1** liefert in hoher Ausbeute das Dibenzopyran **2** (90%). Die dabei durch den Palladiumkatalysator bewirkte C-H-Aktivierung an einer Methoxygruppe stellt ein neues Reaktionsprinzip Palladium-katalysierter Umsetzungen dar.

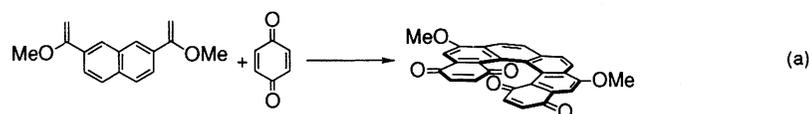


G. Dyker*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1079**... 1081

Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung von Methoxygruppen: einfache Synthese substituiertes 6*H*-Dibenzo[*b,d*]pyrane

Durch Umsetzung von Acetophenonolethern mit Benzochinon [Gl. (a)] lassen sich carbocyclisch funktionalisierte [6]Helicene leicht, rasch, mit guter Ausbeute und in größerem Maßstab synthetisieren. Diese Umsetzung hat viele Vorteile gegenüber alternativen Synthesewegen wie der Photocyclisierung von Stilbenen.

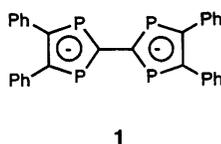


N. D. Willmore, L. Liu, T. J. Katz*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1081**... 1082

[5]- und [6]Helicene durch Diels-Alder-Reaktion

Das planare aromatische Dianion **1** entsteht durch selektive Spaltung der vier P-C(Phenyl)-Bindungen in Octaphenyltetraphosphafulvalenen, die durch die pyramidale Umgebung an den P-Atomen nicht zu Charge-Transfer-Komplexen gestapelt werden können, ist dies nun mit dem Dianion **1** möglich. Setzt man **1** beispielsweise mit [Cp(Xylol)Fe](PF₆) um, so wird jeder der Fünfringe an ein [CpFe]⁺-Fragment koordiniert.

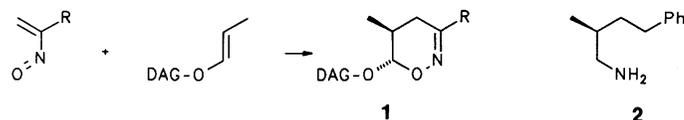


N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1082**... 1084

Zu Tetrathiafulvalen-Dikationen isoelektrische Tetraphosphafulvalen-Dianionen

Auch ohne Komplexeffekte können mit Zuckerauxiliaren hohe asymmetrische Induktionen erreicht werden. Dies zeigen die hoch diastereoselektiv verlaufenden Umsetzungen zu präparativ nützlichen Dihydrooxazinen **1**. Die Verbindung **1**, R = Ph, beispielsweise läßt sich in das primäre Amin **2** (*ee* > 80%) umwandeln. DAG = Diacetonglucose.

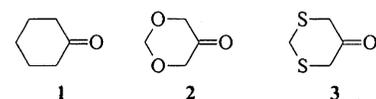


T. Arnold, B. Orschel, H.-U. Reißig*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1084**... 1086

Diacetonglucose als Hilfsgruppe bei der asymmetrischen Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit Nitrosoalkenen

Der äquatoriale Angriff eines Nucleophils auf die cyclischen Ketone **1–3** wurde auf ab-initio-Niveau mit dem axialen Angriff verglichen. Im Fall von **2** und **3** führte der äquatoriale Angriff von LiH zur stabileren Übergangsstruktur ($\Delta E = 1.5$ bzw. $7.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), im Fall von **1** der axiale ($\Delta E = 1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Ursache für diesen Wechsel in der Stereoselektivität sind sowohl unterschiedliche Torsionsspannungen als auch unterschiedliche elektrostatische Wechselwirkungen. Die Tatsache, daß experimentell bei **2** der axiale Angriff bevorzugt ist, wird mit in den Rechnungen nicht berücksichtigten Lösungsmittelleffekten erklärt.

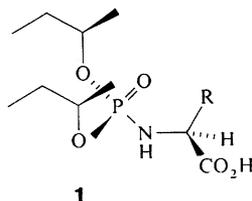


Y.-D. Wu, K. N. Houk*, M. N. Paddon-Row*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1087**... 1089

Der Einfluß von Torsionsspannung und elektrostatischen Wechselwirkungen auf die Stereochemie nucleophiler Additionen an Cyclohexanon und verwandte Systeme

Ohne Reinigungsschritte lässt sich der Enantiomerenüberschuss ungeschützter Aminosäuren nach Derivatisierung als Phosphonamide **1** ^{31}P -NMR-spektroskopisch sehr zuverlässig bestimmen. Dieses schnelle und einfache Analysenverfahren eignet sich auch für wässrige Lösungen sowie für Aminosäurederivate, chirale Amine und Alkohole.

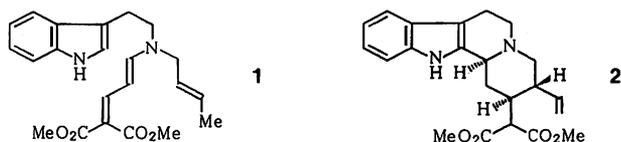


R. Hulst, N. K. de Vries,
B. L. Feringa*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1089**...1091

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Bestimmung des Enantiomerenüberschusses ungeschützter Aminosäuren

Biologisch aktive Indolalkaloide können konvergent und stereoselektiv durch die sequentielle intramolekulare En-Reaktion von Edukten wie **1** hergestellt werden. Die erste der beiden Cyclisierungen zu **2** wird im Eintopfverfahren durch Trifluoressigsäure, die zweite durch SnCl_4 ausgelöst.

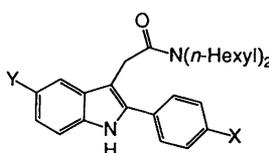


L. F. Tietze*, J. Wichmann

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1091**...1092

Ein kurzer und diastereoselektiver Zugang zu Indolalkaloiden des Corynanthe-Typs durch intramolekulare En-Reaktionen

Hohe Affinität und Selektivität für den mitochondrialen DBI-Rezeptor kennzeichnen die Indolylacetamide **1**, die die Neurosteroidbildung in Gliazellen stimulieren und somit die Möglichkeit bieten, den γ -Aminobuttersäure-Rezeptor-Komplex indirekt zu modulieren. In Verhaltensexperimenten mit Ratten wies **1a** eine antineurophobe, d.h. die Angst vor Neuem reduzierende Wirkung auf.



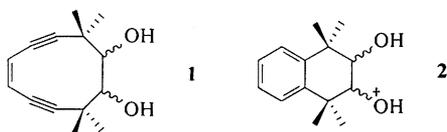
1a, X = F, Y = H
1b, X = F, Y = Cl
1c, X = H, Y = H

A. P. Kozikowski*, D. Ma, E. Romeo,
J. Auta, V. Papadopoulos, G. Puia,
E. Costa, A. Guidotti

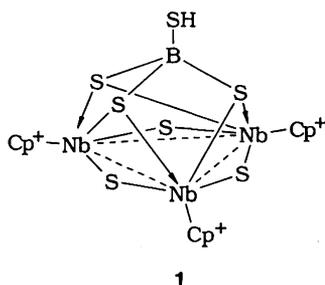
Angew. Chem. **1992**, *104*, **1092**...1094

Synthese von (2-Arylindol-3-yl)acetamiden als Sonden zur Untersuchung der mitochondrialen Steroidbildung – ein neuer Mechanismus für die GABA_A-Rezeptor-modulation

Wie stark geringe strukturelle Unterschiede Reaktivitäten beeinflussen können, zeigen unter anderem die beiden Endiine **1**, deren Cyclisierung zu den Arenen **2** bei 50 °C Halbwertszeiten von 4 h (*cis*) bzw. 22 h (*trans*) aufweist, und das vom *trans*-Isomer abgeleitete Carbonat, das bei 100 °C mehrere Stunden stabil ist. Das Wissen über die Chemie cyclischer Endiine zu erweitern ist vor allem wegen deren DNA-spaltenden Eigenschaften wichtig.



Ein gleichseitiges Nb₃-Dreieck, dessen Kanten von einem BS₄-Tetraeder überspannt und von Sulfidoliganden auf der „Unterseite“ verbrückt werden, liegt im Cluster **1** vor. Die Synthese dieses Clusters mit ungewöhnlicher Elektronenkonfiguration zeigt, daß Tetrathioborate in der metallorganischen Chemie als Liganden fungieren können. Cp⁺ = η^5 -EtMe₄C₅.



K. C. Nicolaou*, E. J. Sorensen,
R. Discordia, C.-K. Hwang, R. E. Minto,
K. N. Bharucha, R. G. Bergman*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1094**...1096

Zehngliedrige cyclische Endiine mit bemerkenswerten chemischen und biologischen Eigenschaften

H. Brunner, G. Gehart, B. Nuber,
J. Wachter*, M. L. Ziegler †

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1096**...1098

Die Reaktion von $[\text{Cp}_2^+\text{Nb}_2(\text{B}_2\text{H}_6)_2]$ (Cp⁺ = η^5 -EtMe₄C₅) mit Schwefel: Stabilisierung des Tetrathioboratoliganden in neuartigen Sulfidoniobclustern

Die Zähigkeit des Thiolatoliganden entscheidet darüber, ob bei der Umsetzung des entsprechenden Kupferthiolats mit dem Schmetterlings-Cluster $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{W}(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$ der cubanartige Cluster **1** oder der bicubanartige Cluster **2** erhalten wird. Dies konnte auch durch weitere Clustersynthesen belegt werden. Wolfram-Kupfer-Schwefel-Cluster wie **1** und **2** interessieren unter anderem als Modelle für die aktiven Zentren einiger Enzyme.

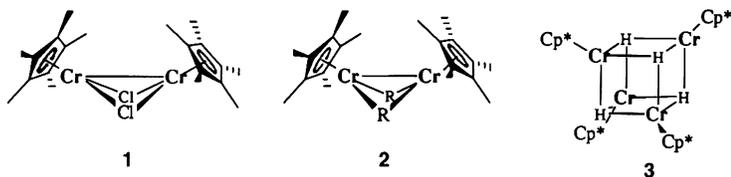
$[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{W}(\text{S}_2\text{COEt})(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$ **1** $[\text{Cu}_6\text{S}_6\text{W}_2(\text{SCMe}_3)_2(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_4]$ **2**

S. Du, N. Zhu, P. Chen, X. Wu*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1098**...1100

Synthese eines cuban- und eines bicubanartigen Wolfram-Kupfer-Schwefel-Clusters aus dem schmetterlingsartigen Cluster $[\text{Cu}_2\text{S}_3\text{W}(\text{O})(\text{PPh}_3)_3]$

Für die Organometallicchemie des zweiwertigen Chroms erwies sich der leicht synthetisierbare Cr^{II}-Komplex **1** als einfache Ausgangsverbindung. Die Chlorobrücken lassen sich durch Alkylgruppen (R = Me, *n*Bu, CH₂SiMe₃) austauschen, und die dabei gebildeten Komplexe **2** reagieren mit H₂ zu dem vierkernigen Hydridokomplex **3** mit Cubanstruktur. **3** zeigt bei magnetischen Messungen unerwarteterweise fast idealen Curie-Paramagnetismus.

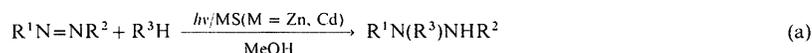


R. A. Heintz, B. S. Haggerty, H. Wan, A. L. Rheingold, K. H. Theopold*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1100**...1102

[{Cp*Cr(μ₃-H)}₄] – ein paramagnetisches Chromhydrid mit Cubanstruktur

Anders als in der homogenen Lösung, in der die lineare Addition aliphatischer C-H-Bindungen an die N=N-Gruppe nur mit aktivierten Diazenen (R¹ = R² = CO₂R) abläuft, gelingt mit Zink- und Cadmiumsulfid heterogen katalysiert die Photoaddition auch mit nichtaktivierten Diaryl- und Alkylaryl-1,2-diazenen [Gl. (a); z.B. R¹ = R² = Ph; R³H = 3,4-Dihydropyran].



R. Künneth, C. Feldmer, H. Kisch*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1102**...1103

Halbleiter-katalysierte Photoaddition von cyclischen Enolethern an 1,2-Diazene

Ein um fünf Größenordnungen reaktiverer Hydrid-Donor als Triphenylsilan ist Tributylstannan, wie sich bei der kinetischen Untersuchung der Hydrid-Abstraktionen von Hydriden des Typs HER₃ (E = C, Si, Ge, Sn) durch Diarylcarbenium-Ionen [Gl. (a)] zeigt. Das Reaktivitätsverhältnis ist weitgehend unabhängig von der Elektrophilie der Hydrid-Abstraktoren und kann so als Richtgröße für die Syntheseplanung genutzt werden.

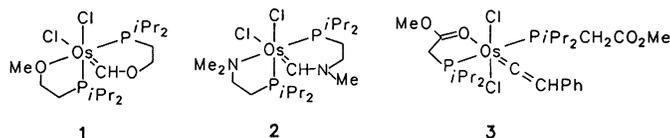


H. Mayr*, N. Basso

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1103**...1105

Kinetik der Hydrid-Übertragungen von CH-, SiH-, GeH- und SnH-Gruppen auf Carbenium-Ionen

Die Umwandlung einer Methoxy- oder Methylamino-Gruppe in einen Carbenliganden gelingt, wenn diese Teil eines Phosphans sind. So lassen sich in einer ergiebigen Eintopfsynthese die Komplexe **1** und **2** aus OsCl₃ · 3H₂O bzw. [OsCl₂(PPh₃)₃] und den Phosphanen *i*Pr₂PCH₂CH₂Y (Y = OMe bzw. NMe₂) herstellen. Mit dem Phosphan *i*Pr₂PCH₂CO₂Me kann ein Osmium(II)-Komplex isoliert werden, der mit Phenylacetylen quantitativ zum Vinylidenkomplex **3** reagiert.

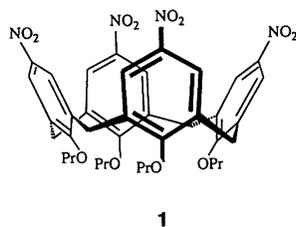


H. Werner*, B. Weber, O. Nürnberg, J. Wolf

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1105**...1107

Carbenosmium-Komplexe durch Zweifachmetallierung von Alkoxyalkyl- und Aminoalkylphosphanen

Zur Frequenzverdopplung von 820-nm-Laserlicht und damit prinzipiell zum Aufbau eines Blaulicht-Lasers geeignet ist eine Reihe von Nitrocalix[4]arenen. Am aussichtsreichsten erscheint das Derivat **1**, das die größte Hyperpolarisierbarkeit und das größte Dipolmoment aufweist und das als Film in einer Polymermatrix über längere Zeiträume stabil ist.



E. Kelderman, L. Derhaeg, G. J. T. Heesink, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, N. F. van Hulst, A. Persoons, D. N. Reinhoudt*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1107**...1110

Nitrocalix[4]arene als Verbindungen für die nichtlineare Optik zweiter Ordnung

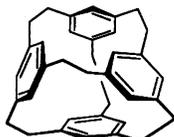
Reaktiver als Silber- und Nickelmetall sind kleine Cluster aus diesen Elementen, wie Reaktivitätsstudien mit O₂ sowie H₂S und CO zeigen. So ist zum Beispiel die Spaltung von O₂ an kleinen Ag-Clustern bevorzugt, und der Anteil der O₂-Moleküle, die gespalten werden, hängt nicht, wie bei größeren Clustern und Silbermetall, von der Temperatur ab. Die Änderung der Reaktivität ist dann am größten, wenn der Übergang vom Metall zum Isolator vollzogen wird – ein für die heterogene Katalyse wichtiger Befund.

C. N. R. Rao*, V. Vijaykrishnan, A. K. Santra, M. W. J. Prins

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1110**...1112

Abhängigkeit der Reaktivität von Ag- und Ni-Clustern auf festen Trägern von der Clustergröße

Eine chirale, *P*-helicale Konformation hat das 1:1-Addukt aus dem kugelförmigen, heptacyclischen Kohlenwasserstoff C₃₆H₃₆ **1** (Sphäriphan) und CHCl₃, bei dem das CHCl₃-Gastmolekül mit sehr kurzem Abstand über eine H-π-Brücke an einen der vier Benzolringe gebunden ist. Der Hohlraum in **1** hat einen Durchmesser von 568 pm, ist also groß genug, um Metall-Ionen einzulagern.



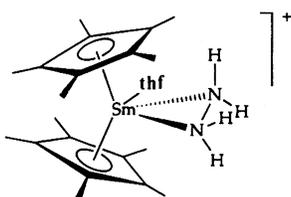
1

F. Vögtle*, J. Groß, C. Seel, M. Nieger

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1112**...1114

C₃₆H₃₆ – tetraedrische Verklammerung von vier Benzolringen in einem kugelförmigen Kohlenwasserstoffgerüst

Der Syntheseweg zum η²-Hydrazin-Samariumkomplex **1** entspricht Protonierungen, die bei der N₂-Fixierung in biologischen Systemen postuliert worden sind. So wurde **1** durch zweifache H⁺-Übertragung auf den verbrückenden (N₂H₂)²⁻-Liganden des zweikernigen Komplexes **2** gebildet. Der Hydrazinligand ist fest an das Sm-Zentrum gebunden und kann weder im Vakuum noch durch Umkristallisieren aus potentiell koordinierenden Solventien entfernt werden.

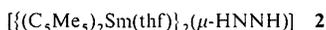


1

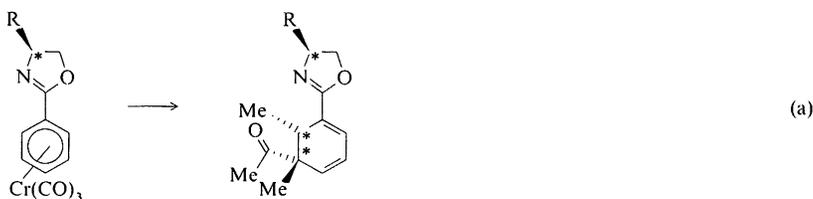
W. J. Evans*, G. Kociok-Köhn, J. W. Ziller

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1114**...1115

Synthese und Struktur eines einkernigen η²-Hydrazinkomplexes durch Protonierung eines (N₂H₂)²⁻-Komplexes



Zwei oder wie hier gezeigt drei organische Reste können mit hoher Diastereoselektivität an eine Benzol-π-Bindung addiert werden [Gl. (a)]. Dieses Eintopfverfahren beruht auf der kombinierten Wirkung zweier Hilfsgruppen am Aren: einem chiralen σ-gebundenen Heterocyclus und einem π-gebundenen Metallkomplexfragment.



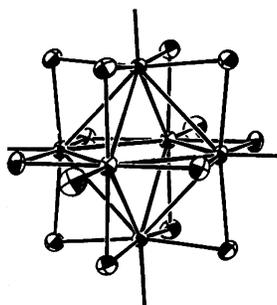
(a)

E. P. Kündig*, A. Ripa, G. Bernardinelli

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1115**...1117

Diastereoselektive Synthese substituierter Cyclohexadiene aus enantiomerenreinen Tricarbonyl(2-phenyl-4,5-dihydrooxazol)-chrom-Komplexen

Kein interstitielles Atom im Zr₆-Oktaeder haben die [Zr₆X₁₄(PR₃)₄]-Cluster **1** (X = Cl, Br; R = Me, Et, Pr) nach den Ergebnissen von NMR-Untersuchungen, SCF-Xα-SW-MO-Rechnungen und Röntgenstrukturanalysen (Strukturmodell rechts für X = Cl, R = Me; Phosphanliganden weggelassen). In allen Clustern sind vier terminale PR₃-Liganden an die Zr-Atome in der Äquatorebene gebunden, zwei terminale Halogenatome an die axialen Zr-Atome sowie alle Oktaederkanten mit Halogenatomen verbrückt. Die Cluster **1** wurden durch Reduktion von ZrX₄ mit (n-C₄H₉)₃SnH und anschließende Addition von Phosphan synthetisiert.



1

F. A. Cotton*, X. Feng, M. Shang, W. A. Wojtczak

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1117**...1120

Leere oktaedrische Hexazirconium-Cluster mit nur zehn Elektronen [Zr₆X₁₄(PR₃)₄]

* Korrespondenzautor

Neue Bücher

Bioluminescence Analysis S. E. Brolin, G. Wettermark	H. Langhals <i>Angew. Chem.</i> 1992 , <i>104</i> , 1120
Liquidchromatographie. Apparative, theoretische und methodische Grundlagen der HPLC G. Aced, H. J. Möckel	B. Wenclawiak <i>Angew. Chem.</i> 1992 , <i>104</i> , 1121
The Chemistry of Amidines and Imidates. Vol. 2 S. Patai, Z. Rappoport	E.-U. Würthwein <i>Angew. Chem.</i> 1992 , <i>104</i> , 1121
Carbonylation. Direct Synthesis of Carbonyl Compounds H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg	C. Crudden, H. Alper <i>Angew. Chem.</i> 1992 , <i>104</i> , 1122

Autorenregister A-267

Neue Geräte und Chemikalien A-268

Bezugsquellen A-275

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen in der August-Ausgabe der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im September-Heft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

GALLEX – ein Großexperiment zur Messung des solaren Neutrinoflusses
K. Ebert und E. Henrich

Aminoacyl-tRNA-Synthetasen
F. Cramer und W. Freist

Die Anwendung von Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung und Neutronenbeugung in der Festkörperchemie
A. K. Cheetham und A. G. Wilkinson

Signalübertragung durch die Membran von T-Lymphozyten durch ligandgesteuerte Rezeptorkomplexbildung
K. Eichmann

Dynamische Lösungsmittelleffekte bei Elektronenübertragungsreaktionen
H. Heitele

Emil Fischers Konfigurationsbeweis der Glucose – ein Rückblick nach 100 Jahren
F. W. Lichtenthaler

Kohlenhydrate als chirale Auxiliare in der stereoselektiven Synthese
H. Kunz und K. Rück

Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül
H. Weller

Superelektrophile
G. A. Olah

Sequentielle Transformationen in der Organischen Chemie
L. F. Tietze und U. Beifuss

Computerunterstützte direkte Lösung chemischer Probleme
I. Ugi et al.

Meeresmetaboliten und die Komplexbildung von Metall-Ionen: Tatsachen und Hypothesen
G. Pattenden und J. P. Michael

Die Photochemie stilbenoider Systeme und ihre materialwissenschaftlichen Aspekte
H. Meier

Defektchemie – Transport und Reaktionen im festen Zustand
J. Maier

Fortsetzung nächste Seite

A-265

Kinetik der Hydrid-Übertragungen von CH-, SiH-, GeH- und SnH-Gruppen auf Carbenium-Ionen**

Von Herbert Mayr* und Nils Basso

Professor George A. Olah zum 65. Geburtstag gewidmet

Hydride der Elemente der vierten Hauptgruppe spielen als Wasserstoff-Überträger sowohl bei radikalischen als auch bei ionischen Reduktionen eine wichtige Rolle^[1-4]. Während homolytische Spaltungen dieser Element-Wasserstoff-Bindungen eingehend studiert worden sind^[5], ermöglichen

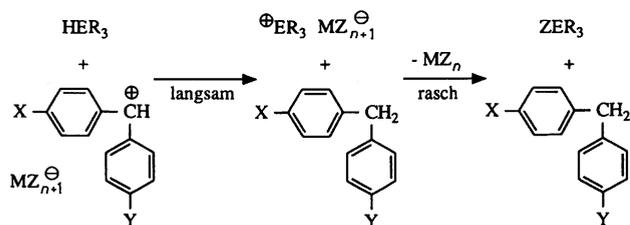
[*] Prof. Dr. H. Mayr^[+], Dipl.-Ing. N. Basso
Institut für Chemie der Medizinischen Universität
Ratzeburger Allee 160, W-2400 Lübeck

[+] Neue Anschrift:
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, W-6100 Darmstadt

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

die bisher bekannten kinetischen Daten über ionische Hydrid-Transfer-Reaktionen^[6-8] keinen direkten Vergleich der Reaktivität dieser Bindungen gegenüber Hydrid-Acceptoren. Wir berichten nun über die Kinetik der Reaktionen von Triphenylmethan und trisubstituierten Germanen und Stannanen mit Diarylcarbenium-Ionen und vergleichen diese Daten mit den jüngst veröffentlichten Geschwindigkeitskonstanten der Hydrid-Abstraktion aus Silanen^[6]. Wegen der großen Reaktivitätsunterschiede konnten allerdings nicht alle Messungen mit demselben Hydrid-Acceptor durchgeführt werden, so daß wir Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehungen zum quantitativen Vergleich dieser Reduktionsmittel nutzten.

Die kürzlich beschriebene photometrische Methode zur Bestimmung der Kinetik der Reaktionen von Diarylcarbenium-Ionen mit Silanen^[6d] wurde auch bei den Umsetzungen mit den hier untersuchten Elementhydriden der allgemeinen Formel HER_3 angewendet. Da die Art des Gegenions (Trifluormethansulfonat OTf^- oder $TiCl_4^-$) die Reaktionsgeschwindigkeit des bis-*para*-Methoxy-substituierten Benzhydryl-Kations ($p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) $_2\text{CH}^+$ gegenüber Tributylgerman und Triphenylstannan nicht beeinflusste, schließen wir, daß unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen, wie bei Silanen, das Gegenion im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt keine Rolle spielt (Schema 1).



Schema 1.

Wie bei den Reaktionen der Diarylcarbenium-Ionen mit Alkenen^[9] findet man für freie und gepaarte Carbenium-Ionen die gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten, so daß ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung resultiert [Gl. (a)]. $[\text{Aryl}_2\text{CH}^+]$ ist dabei die Summe der Konzentrationen freier und gepaarter Ionen.

$$d[\text{Aryl}_2\text{CH}^+]/dt = -k_2[\text{Aryl}_2\text{CH}^+][\text{HER}_3] \quad (\text{a})$$

Trägt man die in Tabelle 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Geschwindigkeitskonstanten der bereits verwendeten Referenzreaktion $\text{Aryl}_2\text{CH}^+ + 2\text{-Methyl-1-penten}^{[9]}$ auf, so ergeben sich annähernd parallele Geraden (Abb. 1), woraus hervorgeht, daß die relative Reaktivität dieser Elementhydride annähernd unabhängig von der Elektrophilie der Hydrid-Abstraktoren ist (konstante Selektivität nach Ritchie)^[9c, 10]. Kreuzungen dieser Geraden werden allerdings beobachtet, wenn ein sehr weiter Reaktivitätsbereich betrachtet wird: So reagiert das Bis(*para*-dimethylaminophenyl)carbenium-Ion ($p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$) $_2\text{CH}^+$, dessen Elektrophilie um fünf bis zehn Zehnerpotenzen geringer ist als die der anderen hier untersuchten Ionen, 11.5mal langsamer mit HGenBu_3 als mit HSnPh_3 , während HGenBu_3 mit den in Abbildung 1 gezeigten Carbenium-Ionen drei- bis achtmal schneller reagiert als HSnPh_3 .

Bei Vernachlässigung dieser geringen Steigungsdifferenzen läßt sich eine Reaktivitätsskala der Hydrid-Donoren angeben, wobei der Einfachheit halber deren Reaktivitäten gegenüber dem mono-*para*-Methoxy-substituierten Benzhydryl-Kation AnPhCH^+ ($\text{An} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) gewählt werden (Tabelle 2). Den k_2 -Wert für HSnBu_3 errechnen wir aus

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen *p,p'*-substituierter Benzhydryl-Kationen ($p\text{-XC}_6\text{H}_4$)($p\text{-YC}_6\text{H}_4$) CH^+ (Gegenion MZ_{n+1}^-) mit Elementhydriden HER_3 in CH_2Cl_2 bei -70°C .

HER_3	X	Y	MZ_{n+1}^-	k_2 [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]	ΔH^\ddagger [kJ mol^{-1}]	ΔS^\ddagger [$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]	Lit.
HCPH ₃	Cl	Cl	GaCl_4^-	6.57×10^{-3}	37.9	-97	
HSiPh ₃	OMe	OMe	OTf^-	6.52×10^{-2}			[6d]
	OMe	Me	TiCl_4^-	2.22			[6d]
	OMe	H	TiCl_4^-	8.27	22.2	-115	[6d]
	OPh	H	TiCl_4^-	4.52×10^1			[6d]
HSi <i>n</i> Bu ₃	Me	Me	TiCl_4^-	3.47×10^2			[6d]
	OMe	OMe	TiCl_4^-	4.30			[6d]
	OMe	OPh	TiCl_4^-	2.15×10^1			[6d]
	OMe	Me	TiCl_4^-	1.22×10^2			[6d]
HGePh ₃	OMe	H	TiCl_4^-	3.85×10^2			[6d]
	OMe	OMe	$\text{TiCl}_4^-/\text{OTf}^-$	1.59			
	OMe	H	TiCl_4^-	1.14×10^2			
	OPh	H	TiCl_4^-	5.86×10^2			
HGenBu ₃	Me	Me	TiCl_4^-	2.96×10^3			
	NMe ₂	NMe ₂	OTf^-	8.8×10^{-6}	51.2	-86	
	OMe	OMe	$\text{TiCl}_4^-/\text{OTf}^-$	3.19×10^2			
	OMe	OPh	TiCl_4^-	2.11×10^3			
HSnPh ₃	OMe	Me	TiCl_4^-	4.57×10^3			
	OMe	H	TiCl_4^-	2.8×10^4			
	NMe ₂	NMe ₂	OTf^-	1.01×10^{-4}	38.2	-130	
	OMe	OMe	$\text{OTf}^-/\text{TiCl}_4^-$	1.13×10^2			
HSn <i>n</i> Bu ₃	OMe	OPh	TiCl_4^-	2.65×10^2			
	OMe	Me	TiCl_4^-	1.78×10^3			
	OMe	H	TiCl_4^-	4.98×10^3			
	NMe ₂	NMe ₂	OTf^-	4.22×10^{-2}	37.2	-85	

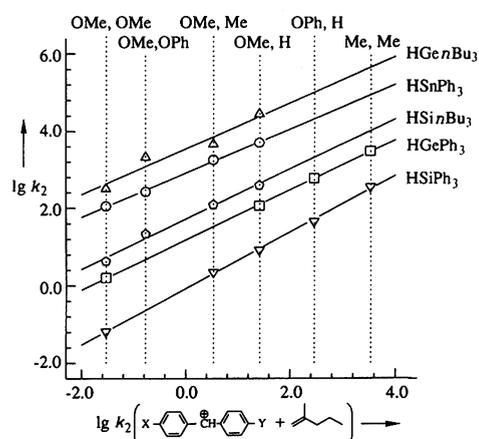


Abb. 1. Korrelation der Reaktivitäten (CH_2Cl_2 , -70°C) substituierter Diarylcarbenium-Ionen ($p\text{-XC}_6\text{H}_4$)($p\text{-YC}_6\text{H}_4$) CH^+ (*para*-Substituenten X und Y am oberen Rand) gegenüber einigen Hydrid-Donoren HER_3 und 2-Methyl-1-penten (Referenz-Reaktion [9c]).

Tabelle 2. Vergleich der Geschwindigkeiten von Hydrid-Abstraktionen mit Geschwindigkeiten von H⁻-Abstraktionen aus HER_3 und den entsprechenden Bindungsdissoziationsenergien (BDE).

	R	HER_3			
		HCR ₃	HSiR ₃	HGeR ₃	HSnR ₃
$k_2(\text{AnPhCH}^+)$ [a]	<i>n</i> Bu		3.9×10^2	2.8×10^4	(2×10^6) [b]
	Ph	(2×10^{-7}) [b]	8.3	1.1×10^2	5.0×10^3
	$k_{\text{Bu}}/k_{\text{Ph}}$	< 1 [c]	4.7×10^1	2.5×10^2	$\approx 4.2 \times 10^2$
$k_2(\text{tBuO}^-)$ [d]	<i>n</i> Bu	2.7×10^5	5.7×10^6 [e]	8.0×10^7	2.2×10^8
	Ph	2.6×10^6	1.1×10^7	8.9×10^7	4.0×10^8
	$k_{\text{Bu}}/k_{\text{Ph}}$	0.1	0.5	0.9	0.5
BDE [kJ mol^{-1}]	<i>n</i> Bu	390 [f]	377 [g]	346 [h]	308 [i]
	Ph	339 [j]	≈ 356 [k]	336 [h]	

[a] Diese Arbeit; Meßtemperatur 203 K. [b] Extrapoliert, siehe Text. [c] Schätzung aus den unterschiedlichen Stabilisierungen von Carbenium-Ionen durch Phenyl- und Alkylsubstituenten. [d] Meßtemperatur 300 K; Lit. [11 a]. [e] Et_3SiH . [f] Me_3CH , Lit. [11 b]. [g] Et_3SiH , Lit. [11 c]. [h] Lit. [11 d]. [i] Lit. [11 c]. [j] Lit. [11 e]. [k] K. B. Clark, D. Griller, National Research Council of Canada, persönliche Mitteilung.

den relativen Reaktivitäten von HSnR_3 und HSnPh_3 gegenüber $(p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+$. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante für HCPH_3 ergibt sich aus der relativen Reaktivität von HCPH_3 (Tabelle 1) und HSiPh_3 gegenüber $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+$. Letztere läßt sich aus der Korrelation von $\log k_2(\text{HSiPh}_3)$ gegen $\text{p}K_{\text{R}}$ der jeweiligen Hydrid-Abstraktoren auf den Wert $\log k_2 = 5.39$ [$\text{HSiPh}_3 + (p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+$ bei -70°C] extrapolieren^[6d].

Tabelle 2 zeigt, daß die Erniedrigung der Bindungsdissoziationsenergie einer Homolyse in der Reihe $\text{C-H} \geq \text{Si-H} > \text{Ge-H} > \text{Sn-H}$ sowohl mit einer Beschleunigung der Hydrid- als auch der Wasserstoff-Radikal-Abstraktion verbunden ist. Während bei den radikalischen Reaktionen die triphenylsubstituierten jeweils etwas reaktiver sind als die trialkylsubstituierten Verbindungen, steigt bei den ionischen Reaktionen der Quotient $k_2(\text{HEBu}_3)/k_2(\text{HEPh}_3)$ mit der Größe des Zentralatoms von <1 bei HCR_3 bis auf ca. 400 (HSnR_3) an. Dies ist mit der abnehmenden Fähigkeit der Phenylgruppe zur π -Elektronenkonjugation bei steigender Größe des kationischen Zentrums zu erklären. Der deutlich stärkere Einfluß des Zentralatoms auf die Geschwindigkeit der ionischen Reaktion (im Vergleich zu den Radikal-Reaktionen) dürfte sowohl auf das von R_3C^+ nach R_3Sn^+ abnehmende Ionisationspotential als auch auf einen Produkt-ähnlicheren Übergangszustand der ionischen Reaktionen zurückzuführen sein.

Eingegangen am 5. März 1992 [Z 5227]

- [1] Allgemeine Übersichten: a) *Reduction* (Hrsg.: R. L. Augustine), Dekker, New York, 1968; b) M. Hudlicky, *Reductions in Organic Chemistry*, Horwood, Chichester, 1984; c) A. Hajós, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band IV/1d, 1981, S. 1–486; d) F. G. A. Stone, *Hydrogen Compounds of the Group IV Elements*, Prentice Hall, New York, 1962.
- [2] Silane: a) D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 1969, 38, 812; b) F. A. Carey, *Intra-Sci. Chem. Rep.* 1973, 7, 55; c) D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, *Synthesis* 1974, 633; d) Y. Nagai, *Org. Prep. Proced. Int.* 1980, 12, 13; e) E. Keinan, *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 1737; f) E. W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1988; g) S. Pawlenko, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band XIII/5, 1980, S. 350–360.
- [3] Germane: a) D. Quane, R. S. Bottei, *Chem. Rev.* 1963, 63, 403; b) G. Bähr, H.-O. Kalinowski, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band XIII/6, 1978, S. 61–67.
- [4] Stannane: a) R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chem. Rev.* 1960, 60, 459; b) H. G. Kuivila, *Synthesis* 1970, 499; c) W. P. Neumann, *ibid.* 1987, 665; d) M. Pereye, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth, London, 1987; e) I. Omae, *Organotin Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1989; f) *Chemistry of Tin* (Hrsg.: P. G. Harrison), Blackie & Son, Glasgow, 1989; g) G. Bähr, S. Pawlenko, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band XIII/6, 1978, S. 451–470.
- [5] a) J. M. Kanabus-Kaminska, J. A. Hawari, D. Griller, C. Chatgililoglu, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5267; b) M. Lesage, J. A. Martinho Simoes, D. Griller, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 5413; c) P. Arya, C. Samson, M. Lesage, D. Griller, *ibid.* 1990, 55, 6248; d) M. Ballestri, C. Chatgililoglu, K. B. Clark, D. Griller, B. Giese, B. Kopping, *ibid.* 1991, 56, 678; e) U. Müller, E. Popowski, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1990, 271, 703; f) J. Luszyk, B. Maillard, D. A. Lindsay, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 3578; g) J. Luszyk, B. Maillard, S. Deycard, D. A. Lindsay, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 3509; h) K. U. Ingold, J. Luszyk, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 343; i) C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *ibid.* 1981, 103, 7739; j) J. O. Metzger, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952–, Band E/XIXa, Teil 1, 1989, S. 91; C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.* 1992, 25, 188.
- [6] Silane: a) J. Chojnowski, W. Fortuniak, W. Stanczyk, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7776; b) J. Chojnowski, L. Wilczek, W. Fortuniak, *J. Organomet. Chem.* 1977, 135, 13; c) F. A. Carey, C.-L. Wang Hsu, *ibid.* 1969, 19, 29; d) H. Mayr, N. Basso, G. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 3060.
- [7] Stannane: a) J. Luszyk, E. Luszyk, B. Maillard, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2923; b) J.-P. Quintard, M. Pereye, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 5, 1950; c) A. J. Leusink, H. A. Budding, W. Drenth, *J. Organomet. Chem.* 1968, 13, 163; d) A. J. Leusink, H. A. Budding, W. Drenth, *ibid.* 1967, 9, 295; e) G. L. Grady, J. R. Saucier, W. J. Foley III, D. J. O'Hern, W. J. Weidmann, *ibid.* 1972, 35, 307; f) D. D. Tanner, H. K. Singh, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 5182.
- [8] Kohlenwasserstoffe: a) N. Deno, G. Saines, M. Spangler, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 3295; b) M. M. Kreevoy, I.-S. H. Lee, *ibid.* 1984, 106, 2550; c) D. Ostovic, I.-S. H. Lee, R. M. G. Roberts, M. M. Kreevoy, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 4206; d) M. M. Kreevoy, D. Ostovic, I.-S. H. Lee, D. A. Binder, G. W. King, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 524; e) M. M. Kreevoy, A. T. Kotchevar, *ibid.* 1990, 112, 3579; f) A. Ohno, T. Shio, H. Yamamoto, S. Oka, *ibid.* 1981, 103, 2045; g) A. van Laar, H. J. van Ramesdonk, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1983, 102, 157; h) T. T. Romoff, N. S. Sampson, P. van Eikeren, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 4454; i) J. W. Bunting, M. A. Luscher, *Can. J. Chem.* 1988, 66, 2524; j) J. W. Bunting, M. M. Conn, *ibid.* 1990, 68, 537; k) M. Ishikawa, S. Fukuzumi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1353; l) S. J. Hannon, T. G. Traylor, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 3645; m) T. G. Traylor, G. S. Koerner, *ibid.* 1981, 46, 3651.
- [9] a) H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4446; b) H. Mayr, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1371; c) H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4460.
- [10] a) C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* 1972, 5, 348; b) C. D. Ritchie, *Can. J. Chem.* 1986, 64, 2239.
- [11] a) C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. Luszyk, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Organometallics* 1983, 2, 1332; b) D. F. McMillen, D. M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1982, 33, 493; c) D. Griller, D. D. M. Wayner, *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 717; d) K. B. Clark, D. Griller, *Organometallics* 1991, 10, 746; e) F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, G.-Z. Ji, A. V. Satish, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9790.