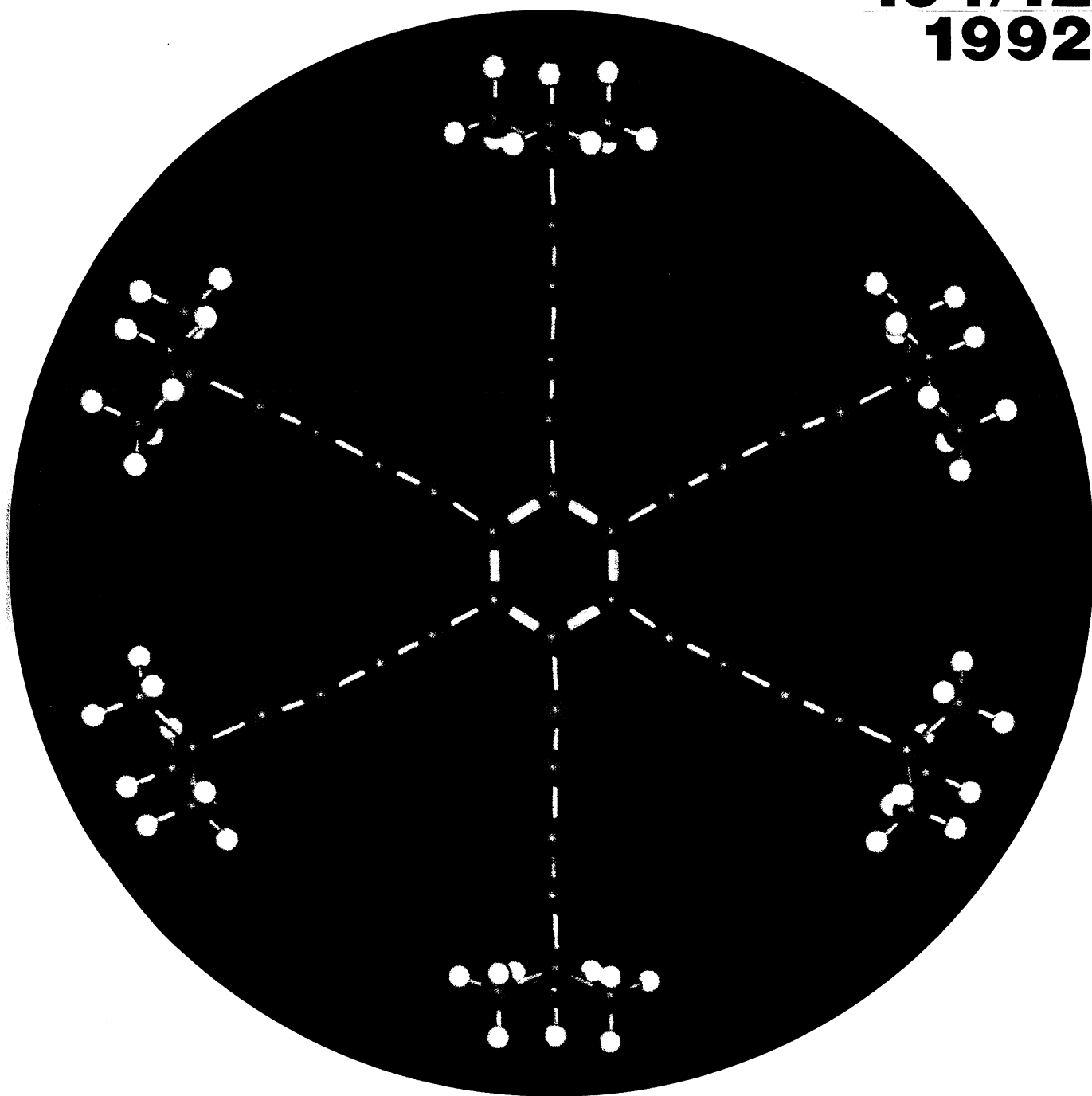


ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

104/12
1992



Jahresregister

Aufsätze: Emil Fischer und die Konfiguration von Zuckern ·
Beugungsexperimente mit Neutronen und Synchrotronstrahlung

Highlights: Dendrimere · Genom-Sequenzierung · Struktur des Wassers

MULTI-FACETED



The
VCH
Publishing
Group
offers almost 100 journals
in fields ranging from chemistry, physics,
life sciences, material sciences
and civil engineering to art,
architecture and law.



For more information on this varied journal program, please write to:
VCH, Reader Service, P.O. Box 10 11 61, 6940 Weinheim

The VCH Publishing Group:
VCH Weinheim · New York · Basel · Cambridge
Academy Group, London
Akademie Verlag, Berlin
Chemical Concepts, Weinheim
Ernst & Sohn, Berlin
VSW, Kreflach

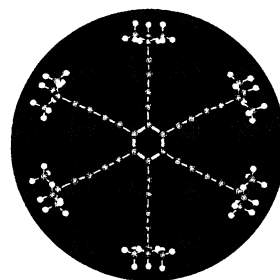
ANGEWANDTE

CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

104 (1992) 12

Das Titelbild zeigt die Struktur des sechsfach *tert*-Butyl-geschützten Hexabuta-
nylbenzols im Kristall. Auch andere Derivate und der Stammkohlenwasser-
stoff $C_{30}H_6$ konnten schon hergestellt werden, wenn auch letzterer noch nicht
ein $C_{30}H_6$ hat ein 54π -Elektronensystem und könnte durch regioselektive,
*p*Co-katalysierte dreifache Cocyclisierung mit Ethin zum cyclischen
[6]Phenylen, dem Antikekulen, umgesetzt werden. Diese Arbeit zeigt – wie auch
der Cuban-Aufsatz von Eaton im letzten Heft – einmal mehr, daß die Kohlen-
wasserstoffchemie nichts von ihrem Reiz verloren hat. Mehr über Hexabuta-
nylbenzol und Fortschritte auf dem Weg zum Tetraethinylmethan berichten
E. P. C. Vollhardt et al. auf den S. 1643 und 1645.



Aufsätze

Die forschersichen Leistungen früherer Chemikergenerationen dürfen nicht zur
Selbstverständlichkeit werden, nur weil diese Erkenntnisse inzwischen Allge-
meingut sind oder weil durch die Weiterentwicklung der Untersuchungsmetho-
den damals kaum überwindbare Probleme heute leicht und schnell gelöst wer-
den könnten. Einer der oft unterschätzten Altvordern ist Emil Fischer. Seine
Aufklärung der relativen Zuckerkonfigurationen, die Ableitung des Zucker-
stammbaums ausgehend von D-Glycerinaldehyd und die von ihm eingeführte
Schreibweise für Stereoisomere wie D- und L-Glucose – die Fischer-Projektion
haben die Entwicklung der Organischen Chemie enorm gefördert. Die Arbei-
ten Fischers, die zu diesen Ergebnissen geführt haben, werden hier ausführlich
bewertet.

F. W. Lichtenthaler*

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1577...1593

Emil Fischers Beweis der Konfiguration
von Zuckern: eine Würdigung nach hun-
dert Jahren

Aufgrund der unterschiedlichen Streuzentren – Röntgenstrahlen werden an Elek-
tronen, Neutronenstrahlen an Atomkernen gestreut – waren bisher die Fragen,
wie die entsprechenden Beugungsexperimente „beantworten“ konnten, kom-
plementär. So konnten beispielsweise im Periodensystem benachbarte Elemente
oftmals nur durch Neutronenbeugung unterschieden werden, heute ist dies
teilweise auch mit der energiereichen Synchrotronstrahlung möglich. Was diese
Methoden inzwischen im Bereich der Festkörperchemie leisten und wie maxi-
male Information durch Kombination dieser Techniken erhalten werden kann,
beschreibt dieser Aufsatz.

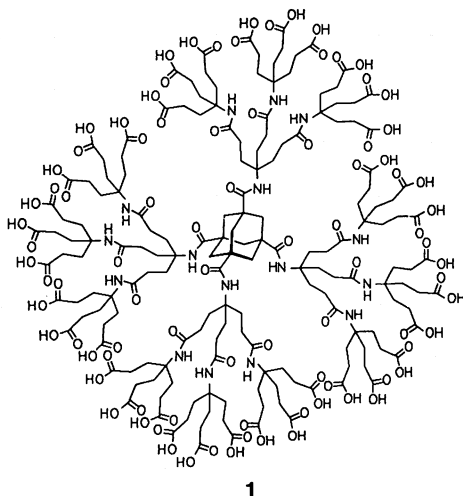
A. K. Cheetham*, A. P. Wilkinson

Angew. Chem. **1992**, *104*, 1594...1608

Beugungsuntersuchungen mit Synchro-
tron-Röntgen- und Neutronenstrahlen in
der Festkörperchemie

Highlights

Verbindungen mit stark verzweigter Molekülstruktur wie 1, die sich in iterativen Synthesesequenzen herstellen lassen, gewinnen zunehmend Interesse in vielen Bereichen der Chemie. **1** hat 36 Carboxygruppen an der Peripherie und läßt sich als unimolekulare Micelle betrachten. Neuerdings wurden auch von Balzani et al. (*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540) Dendrimere auf koordinationschemischer Basis dargestellt, in denen bis zu 22 Metallzentren pro Molekül enthalten sind.



H.-B. Meikelburger, W. Jaworek,
F. Vögtle*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1609**...1611

Dendrimere, Arborole und Kaskadenmoleküle: Aufbruch zu neuen Materialien im Generationentakt

Aus einfachen thermodynamischen Überlegungen, nur Daten des Eises und des gasförmigen H₂O-Dimers benutzend, haben Besson und Siebert ein Modell für die Struktur von flüssigem Wasser abgeleitet. Danach besteht Wasser aus kubischen Oktameren (Bild rechts), die über H-Brücken verknüpft sind und in cyclische Tetramere dissoziieren. Mit der Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Octameren und Tetrameren können die anomale spezifische Wärme des Wassers und ihr Temperaturverlauf sehr gut beschrieben werden.



H. Bertagnoli*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1615**...1618

Die Struktur des Wassers – eine Mischung von Würfeln und planaren Vierringen?

315357 Basenpaare lang ist das Chromosom III der Bäckerhefe. 147 Wissenschaftler aus 35 europäischen Laboratorien haben bei Kosten von ca. 10 DM pro Basenpaar dieses Chromosom sequenziert. Die Sequenz enthält 182 offene Leserahmen, die für Proteine mit einer Länge von mehr als 100 Aminosäuren codieren. Auf der Genkarte waren für dieses Chromosom bislang nur 34 Gene verzeichnet, d.h. nur 20% der tatsächlichen Zahl. Extrapoliert man dieses Resultat auf das Genom des Menschen, dann müssen von nun an die Schätzungen über die Zahl unserer Gene ganz wesentlich heraufgesetzt werden, auf 500 000 und mehr. Auch ein Ergebnis dieser Arbeit!

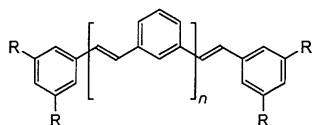
E.-L. Winnacker*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1616**...1620

Ein Meilenstein der Genom-Sequenzierungen: die vollständige DNA-Sequenz des Chromosoms III der Hefe

Zuschriften

Unabhängig von der Kettenlänge sind die optischen und redoxchemischen Eigenschaften der Oligomere **1**, da in ihnen die formal durchgehende π -Konjugation durch die *meta*-Phenyleneinheiten unterbrochen wird. Dies gilt für die neutralen ebenso wie für die ionischen Systeme. Die Ladungslokalisation in einer Stilbeneinheit führt zu extrem langwelligen „Intervalence“-Banden in den UV/VIS-Spektren der Radikalanionen dieser Verbindungen.



1

R= *tert*-Butyl
a: n=1
b: n=2
c: n=3
d: n=4

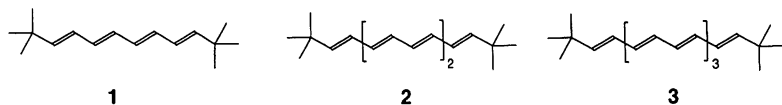
H. Gregorius, M. Baumgarten,
R. Reuter, N. Tyutyulkov, K. Müllen*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1621**...1623

meta-Phenyleneinheiten als Konjugationsbarrieren in Phenylvinylketten

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 pending at Deerfield Beach FL 33441. Annual subscription price: US\$ 555.00(675.00)/581.00(725.00) (air mail) including postage and handling charges. Rate for individuals whose institution already subscribes, who are retired or self-employed consultants: \$ 165.00(225.00)/190.00(275.00) (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.

Durch Stille-Kupplungsreaktionen von Stannylolefinen wird ein ergiebiger Weg zu den homologen Polyenen 1–3 eröffnet, die sich aufgrund kristallographischer und cyclovoltammetrischer Befunde als Polyacetylen-Modellverbindungen erwiesen.

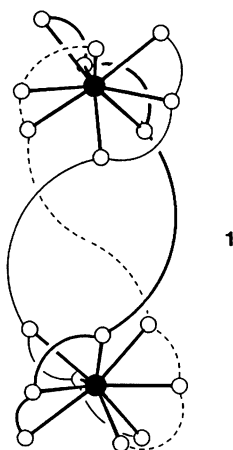


A. Kiehl, A. Eberhardt, M. Adam, V. Enkelmann, K. Müllen*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1623**...1626

Eine homologe Reihe stabiler Polyene: Synthese, Kristallstruktur und Redoxverhalten

Achtzehn Europium-Stickstoff-Bindungen werden geknüpft, wenn ein maßgeschneiderter bis(dreizähliger), Stickstoff-haltiger Ligand L^1 mit Europium(III)-perchlorat reagiert. Das resultierende zweikernige Kation $[Eu_2L_3]^{6+}$ 1 ist tripelhelical gebaut, wobei die Metallzentren von jeweils neun Stickstoffatomen koordiniert sind, die ein dreifach überdachtes trigonales Prisma bilden (siehe schematische Darstellung rechts; weiße Kugeln: koordinierende N-Atome von L^1 ; schwarze Kugeln: Europium(III)-Ionen).

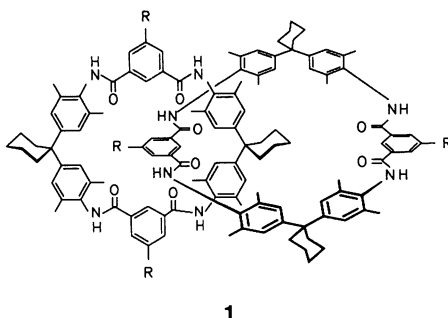


G. Bernardinelli, C. Piguet*, A. F. Williams

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1626**...1628

Ein zweikerniger, tripelhelicaler Lanthanoid-Komplex durch Selbstorganisation

Eine der einfachsten Catenan-synthesen ist die hier beschriebene Umsetzung zum Tetramethoxycatenan 1 ($R = OCH_3$), das konformativ weniger beweglich ist als das bekannte unsubstituierte Catenan ($R = H$): Die zwei OCH_3 -Signale im 1H -NMR-Spektrum von 1 werden auf das Vorliegen von inneren und äußeren OCH_3 -Gruppen zurückgeführt.

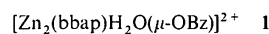


F. Vögtle*, S. Meier, R. Hoss

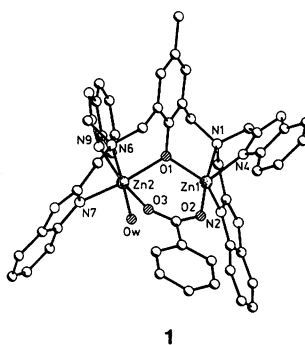
Angew. Chem. **1992**, *104*, **1628**...1631

Einstufige Synthese eines vierfach funktionalisierten Catenans

Nicht nur die Struktur, sondern auch die Funktion des aktiven Zentrums des Metalloenzym Phospholipase C nachzuahmen scheint mit Komplex 1 geglückt zu sein. Die zwei Zn-Atome in 1 sind über eine Phenoxy- und eine Carboxylatgruppe verbrückt; ein Zn-Atom bindet zusätzlich ein für den katalytischen Prozeß wichtiges H_2O -Molekül.



Hbbap = Bis[bis(benzimidazolymethyl)aminomethyl)methylphenol



S. Uhlenbrock, B. Krebs*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1631**...1632

Ein phenoxyverbrückter homodinuclearer Zn-Komplex mit ungewöhnlicher Koordinationssphäre – Modellverbindung für das aktive Zentrum der Phospholipase C

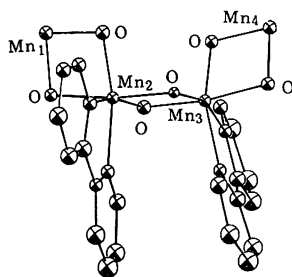
Ungewöhnlich stark negativ ist die Isomerieverschiebung δ im Mößbauer-Spektrum des Nitridoferrats(III) $Ba_3[FeN_3]$. Eine quantitative Analyse der δ -Werte und der Quadrupolaufspaltungen mit Hilfe von Bandstrukturrechnungen für $Ba_3[FeN_3]$, $Li_3[FeN_2]$ und eine Reihe anderer Eisenverbindungen ergab eine bemerkenswert gute lineare Korrelation zwischen δ und den berechneten Valenzelektronenladungsdichten und, daß für die 3s-Elektronen bei $Ba_3[FeN_3]$ die Kernabschirmung durch die Valenzelektronen am geringsten ist. Letzteres erklärt den δ -Wert von $-0.55(2) \text{ mms}^{-1}$ relativ zu α -Fe unmittelbar.

N. Jansen, H. Spiering, P. Gütllich*, D. Stahl, R. Kniep, V. Eyert, J. Kübler, P. C. Schmidt*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1632**...1634

Mößbauer-Spektroskopie und Elektronenstrukturrechnungen an Nitridoferraten(III): $Li_3[FeN_2]$ und $Ba_3[FeN_3]$

Aus zwei $Mn_2(\mu-O)_2$ -Einheiten, die wiederum über zwei Oxobrücken verknüpft sind, besteht der Clusterkern von **1** (Strukturbild rechts, je zwei Bipyridin(bpy)-Liganden an Mn1 und Mn4 weggelassen). Dessen Mn-Mn-Abstände und magnetische Eigenschaften deuten an, daß der Cluster ein Modell für das Reaktionszentrum der Sauerstoffzersetzung in Pflanzen sein könnte. Ob die Mn_4 -Anordnung im natürlich vorkommenden Enzym kettenförmig oder Teil einer Cubanstruktur ist, bleibt jedoch weiter offen.



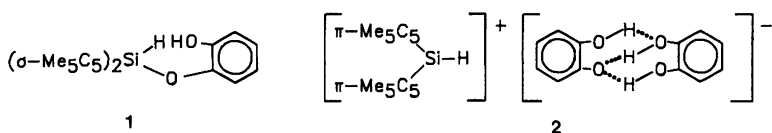
$[Mn_4O_6(bpy)_6](ClO_4)_4 \cdot 2H_2O$ **1**

C. Philouze, G. Blondin, S. Ménage, N. Auger, J.-J. Girerd*, D. Vigner, M. Lance, M. Nierlich

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1634**...1636

Neuer Mn-O-Clustertyp mit kettenförmiger Mn_4 -Einheit – Bezug zum Reaktionszentrum des Photosystems II

Die Existenz von Kationen des Typs R_3Si^+ in Lösung oder im Festkörper ist bis heute umstritten. In neuartigen Silyl-Kationen in **2** tragen nun π -Liganden entscheidend zur Stabilisierung des kationischen Zentrums bei. **2** ist aus Decamethylsilicocen und Brenzcatechin über das Aryloxysilan **1** zugänglich und konnte 1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch sowie durch Molmassebestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen eindeutig charakterisiert werden.

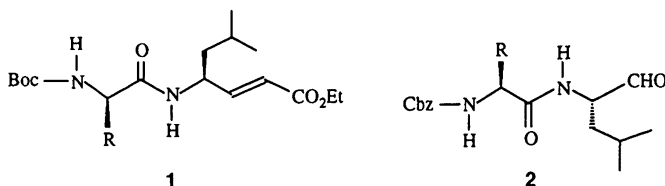


P. Jutzi*, E.-A. Bunte

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1636**...1638

$[(\pi-Me_5C_5)_2SiH]^+$ – ein neuartiges Silyl-Kation

D,L-Pseudopeptide des Typs **1** gehen mit tBu_2CuLi/Me_3SiCl hoch stereoselektiv 1,4-Additionen ein, während die Reaktionen der entsprechenden L,L-Diastereomere eine deutlich geringere Diastereoselektivität aufweisen. L,L,L- und D,L,L-Analoga reagieren ebenfalls mit unterschiedlicher Stereoselektivität. L,L-Peptidaldehide wie **2** reagieren mit $(CH_3)_2CuLi$ Grignard-artig unter strenger Chelatkontrolle.

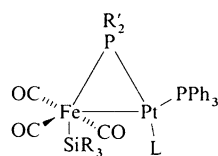


M. T. Reetz*, J. Kanand, N. Griebenow, K. Harms

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1638**...1641

Stereoselektive nucleophile Additionsreaktionen an reaktiven Pseudopeptiden

Eine Si-Pt-Bindung ist das Resultat der an **1a** und **1b** erstmals nachgewiesenen Wanderung eines Silylliganden von einem Metallzentrum zu einem anderen. Diese Umlagerung ist stark ligandenabhängig. Dies zeigen die Beobachtungen, daß **1b** als Feststoff isoliert werden kann und in Lösung sehr viel langsamer umlagert als **1a** und daß analoge Komplexe wie **1c** gar nicht isomerisieren.



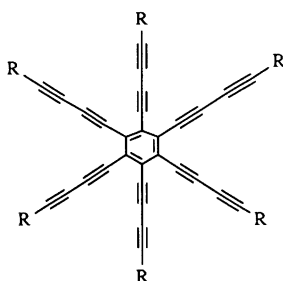
1a, R = OMe, R' = Ph, L = CO
1b, R₃ = Me₂Ph, R' = Ph, L = CO
1c, R = OMe, R' = Ph, L = *t*BuNC

P. Braunstein*, M. Knorr, B. Hirle, G. Reinhard, U. Schubert

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1641**...1643

Die erste Metall-Metall-Silylwanderung in einem heteronuclearen Zweikernkomplex und die Struktur des Umlagerungsprodukts $[(OC)_4Fe(\mu-PPh_2)Pt\{Si(OMe)_3\}(PPh_3)](Fe-Pt)$

Auf dem Weg zum Antikekulen eine wichtige Zwischenverbindung wäre der $C_{30}H_6$ -Kohlenwasserstoff **1d**. Vorläufer hierfür ist **1a**, das protodesilyliert werden kann; jedoch konnte **1d** – anders als **1a**–**1c** – noch nicht rein gewonnen werden. Von **1c** liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor, die die hohe Molekülsymmetrie belegt.



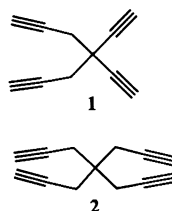
1a, R = Si[CH(CH₃)₂]₃
1b, R = (CH₃)₂Si[C(CH₃)₂CH(CH₃)₂]
1c, R = C(CH₃)₃
1d, R = H

R. Boese*, J. R. Green, J. Mittendorf, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1643**...1645

Die ersten Hexabutadienylbenzolderivate: Synthesen und Strukturen

In wenigen Schritten lassen sich die neuartigen **Monomere 1** und **2** darstellen. Trotz der je vier nahe beieinanderliegenden C-C-Dreifachbindungen sind sowohl **1** als auch **2** luft- und feuchtigkeitsunempfindlich. Der Kohlenwasserstoff **2** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.



U. Bunz*, K. P. C. Vollhardt, J. S. Ho

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1645**... 1648

Tetraalkylmethane: Synthese von Diethynyldipropargyl- und Tetrapropargylmethan

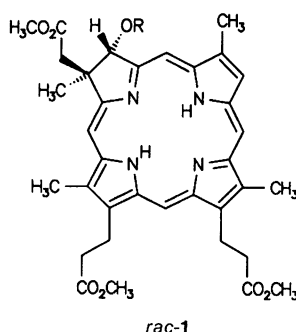
Wie trennt man **Enantiomere**, wenn aus diesen keine diastereomeren Salze hergestellt werden können, die sich durch fraktionierende Kristallisation trennen lassen? Durch selektive Extraktion, wie diese Arbeit zeigt. Racemische Sulfinylcarbonsäuren werden mit Chinarinde-Alkaloiden und NaOH (oder KHCO_3) versetzt und zwischen einer wäßrigen und einer organischen Phase verteilt. Wird mehrmals extrahiert, können hohe Enantiomerenüberschüsse erreicht werden.

J. Rábai*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1648**... 1650

Selektive Extraktion durch Aussalzen – eine neue Methode zur Enantiomeren-trennung chiraler Sulfinylcarbonsäuren und zur einfachen Bestimmung der optischen Reinheit

In wenigen Schritten aus wohlfeilen Edukten gelingt die selektive Synthese von Chlorinen. Durch Anknüpfung eines Hydrochinons und eines Östrogens an das Chlorin **rac-1** (R = H) – über einen $(\text{CH}_2)_3$ -Spacer an die OH-Gruppe – werden Photosynthesemodelle sowie maßgeschneiderte Fluoreszenzmarker und Sensibilisatoren für einen Einsatz in der Medizin verfügbar.

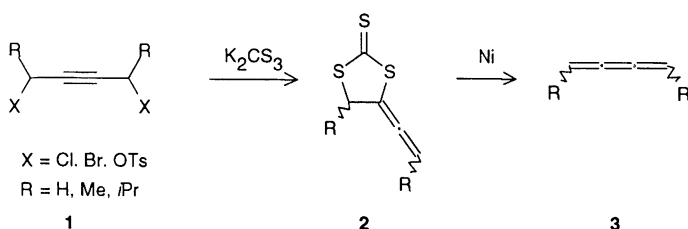


F.-P. Montforts*, A. Meier, G. Scheurich, G. Haake, J. W. Bats

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1650**... 1652

Maßgeschneiderte Chlorine für die photodynamische Tumortherapie und als Modellsysteme für die Photosynthese

Eine neue **Cumulensynthese** durch Addition von Kaliumtrithiocarbonat an 1,4-difunkcionalisierte 2-Butine **1** und anschließende Desulfurierung des cyclischen Trithiocarbonats **2** liefert unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten substituierte Butatriene **3**.

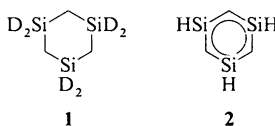


R. Herges*, C. Hook

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1652**... 1654

Butatriene durch Desulfurierung cyclischer Trithiocarbonate

Bevorzugte **HD-Entwicklung bei der Gasphasenreaktion** von $[\text{CpM}]^+$, M = Fe, Co, Ni, mit dem deuterierten Trisilacyclohexan **1** deutet auf die Entstehung des bisher nicht zugänglichen Trisilabenzols **2** (deutert) als Ligand hin. Auch die Ergebnisse von Stoßexperimenten sprechen für die Bildung von **2** bei diesen Umsetzungen.



A. Bjarnason*, I. Arnason

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1654**... 1656

Gasphasenreaktionen von M^+ und $[\text{CpM}]^+$ (M = Fe, Co, Ni) mit 1,3,5-Trisilacyclohexan: erste Hinweise auf die Bildung von 1,3,5-Trisilabenzol

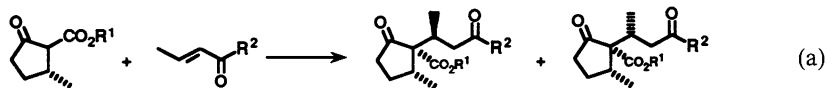
Die $^3J_{\text{H}^{\text{N}},\text{H}^{\text{C}}}$ -**Kopplungskonstanten sehr großer Proteine** lassen sich mit den hier vorgestellten NMR-Experimenten unabhängig von der Signalbreite bestimmen, wenn die Proteine ^{13}C - und ^{15}N -angereichert sind. Beide Pulsfolgen korrelieren ^{15}N mit $^{13}\text{C}^{\alpha}$ und H^{N} und ermöglichten beispielsweise die Bestimmung von $^3J_{\text{H}^{\text{N}},\text{H}^{\text{C}}}$ in der Mannose-Permease-Domäne P13. Diese Kopplungskonstante gibt Auskunft über den Wertebereich des Proteinrückgratwinkels ϕ , der für Moleküldynamikrechnungen wichtig ist.

S. Seip, J. Balbach, H. Kessler*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1656**... 1658

Bestimmung der $\text{H}^{\text{N}}\text{-H}^{\text{C}}$ -Kopplungskonstanten in großen, isotoopenmarkierten Proteinen

Stereokontrolliert drei benachbarte quartäre und tertiäre Kohlenstoffzentren aufzubauen gelingt durch die Titelreaktion [Gl. (a)]. Die Diastereoselektivität läßt sich durch Zugabe von Kronenethern oder Cryptanden umkehren. $R^1 = \text{Me}$, $t\text{Bu}$, Bz ; $R^2 = \text{H}$, Me .

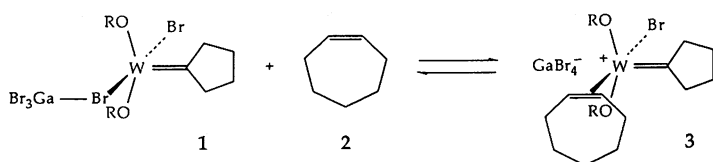


N. Ouvrard, J. Rodriguez*, M. Santelli

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1658**... 1660

K_2CO_3 - oder Cs_2CO_3 -katalysierte diastereoselektive Drei-Zentren-Michael-Addition von β -Ketoestern an prostereogene α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen

Die katalytische Ringöffnungspolymerisation von Cyclohepten 2 folgt der Umwandlung von 3 in das entsprechende Metallacyclobutan. 3, das in situ durch Addition von 2 an den Carbenkomplex 1 hergestellt und durch Tieftemperatur- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte, ist somit als echtes Schlüsselintermediat bei derartigen, auch technisch sehr bedeutsamen Reaktionen zu betrachten. Komplexe dieses Typs wurden bisher bei katalytischen Olefin-Metathesen lediglich postuliert. $\text{R} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$.

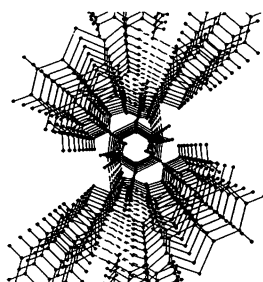


J. Kress*, J. A. Osborn

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1660**... 1662

Nachweis der Carben-Olefin-Intermedie in Metathese-Katalysatoren mit Wolfram in hoher Oxidationsstufe

Ein zentraler Tunnel ist der Blickfang der Struktur des Addukts aus 2-Aminobenzothiazol 1, einem DNA-Basenanalogen, und 1,3-Dimethyl-2-oxohexahydropyrimidin 2 (rechts, Blick entlang der b -Achse). $1 \cdot 2$ ist ein über Wasserstoffbrücken verbundenes Dimer, in dem zwei Moleküle 1 ein Basenpaar bilden und jedes Molekül 1 zusätzlich ein Molekül 2 bindet. Die einzelnen Dimere liegen als diskrete Einheiten vor.



D. R. Armstrong, M. G. Davidson, A. Martin, P. R. Raithby, R. Snaith*, D. Stalke

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1662**... 1664

Ein 1:1-Addukt aus 2-Aminobenzothiazol und einem Harnstoffderivat sowie seine Anordnung im Raum

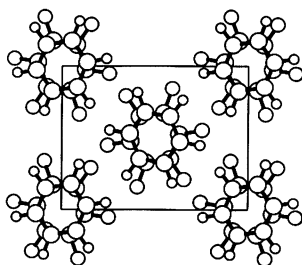
Zwei blaue Formen, nicht eine grüne und eine blaue, aber auch nicht nur eine blaue Form, existieren vom Oxomolybdänkomplex $[\text{Mo}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$. Die Moleküle in den beiden blauen Formen sind Deformationsisomere, in denen die Phosphanliganden deutlich unterschiedlich angeordnet und die $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindungen unterschiedlich lang sind. Letzteres führt auch im Festkörper-IR-Spektrum zu um 12 cm^{-1} differierenden Absorptionsfrequenzen. Gegen einen Kristallpackungseffekt spricht, daß die Absorptionsfrequenz des bei $\tilde{\nu} = 943\text{ cm}^{-1}$ absorbierenden Isomers durch Cokristallisation mit $[\text{MoCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ nicht verschoben wird.

A. P. Bashall, S. W. A. Bligh, A. J. Edwards, V. C. Gibson*, M. McPartlin*, O. B. Robinson

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1664**... 1666

Deformationsisomerie in Oxomolybdän-systemen – eine Neubewertung

Ähnlichkeit mit vielen flüssigkristallinen Systemen ergab die strukturelle Charakterisierung der Tieftemperaturphasen II–IV des festen Addukts aus Benzol und Hexafluorbenzol (rechts). Bei Temperaturerhöhung nimmt durch zunehmende Rotationsfehlordnung die Wechselwirkung zwischen benachbarten Säulen aus alternierenden C_6H_6 - und C_6F_6 -Molekülen und damit die Dimensionalität des Systems ab. Diese Befunde konnten nur durch Kombination von Pulverbeugungsuntersuchungen mit Neutronen und Synchrotronstrahlung erhalten werden.



J. H. Williams*, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1666**... 1669

Die Struktur der Tieftemperaturphase des festen Benzol-Hexafluorbenzol-Addukts

Unsere Forschung schafft alles Mögliche. Kein Wunder.



Wenn alles so einfach wäre wie am Ende vieler Märchen, dann wäre jede Forschungsarbeit überflüssig. Forschung kann sich jedoch nicht auf Wunder verlassen, sondern muß selbst dafür sorgen, daß Dinge realisiert werden, die vorher nicht möglich schienen.

Die Herausforderungen für die Reagenzien-Forschung bei Merck kommen aus der täglichen Laborpraxis. Ziel unserer Forschung kann also nur sein, Wünsche, die Sie an uns herantragen, in Ihrem Sinne zu lösen. Es gilt, für neue Problemstellungen innovative Lösungen zu finden, auf die ständige Veränderung der Aufgabenstellung im Labor zu reagieren, und dabei zeitgemäße Konzepte zu entwickeln.

Unsere Forscher und Anwendungstechniker erarbeiten die Lösungen nicht allein. Ständige Kontakte und zahlreiche Kooperationsprojekte mit Spezialisten an Hochschulen, Forschungsinstituten und Industrielabors – auf nationaler und internationaler Ebene – lassen die neuesten Erkenntnisse und Entwicklungen einfließen. Das Know-how von Top-Wissenschaftlern und die Erfahrung der analytisch und präparativ arbeitenden Laborpraktiker sind für uns wichtige Voraussetzungen für optimale Reagenzien, Methoden, Systeme und Konzepte, die dem neuesten Stand der Technologie entsprechen. So werden am Ende anwendungsorientierte – und das heißt auch problemlose und robuste – „Werkzeuge“ für die tägliche Praxis möglich gemacht.

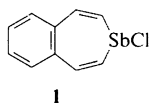
Kein Wunder also, daß am Ende Produkte stehen, die Ihre Arbeit erleichtern und un- dem machen, was wir auch in Zukunft sei- wollen: Ihr zuverlässiger Partner in allen Fragen der modernen Analytik und Synth

Merck Reagenzien: Vorsprung im I

E. Merck • Frankfurter Straße 250 • D-6100 Da
Telefon 06151/727724 • Fax 06151/719833

MERCK

Unerwartet stabiler als die analoge Arsenverbindung ist das Benzostibepin **1**, das aus Dibutylbenzostannepin und SbCl_3 bei 0°C entsteht. Seine Kristallstrukturuntersuchung ergibt eine Bootkonformation des sieben-gliedrigen Ringes und stark alternierende C-C-Bindungslängen, was gegen eine π -Konjugation spricht. Aus **1** ließen sich auch die Me- und Bu-Derivate herstellen.

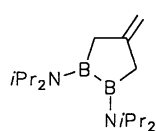


A. J. Ashe III*, L. Goossen, J. W. Kampf, H. Konishi

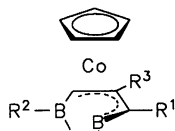
Angew. Chem. **1992**, *104*, **1669**...1670

Das erste Stibepin: Synthese und Struktur von *Sb*-Chlorbenzo[*d*]stibepin

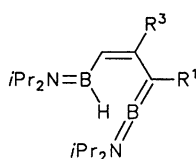
Durch Umsetzung des 4-Methylen-1,2-diborolans 1a und seines 3-Isomers **1b** mit $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ entstehen die Komplexe **2a** bzw. **2b**, in denen die bisher unbekannt 4-Boryl-1-borabutadiene **3a,b** als Liganden stabilisiert sind. Die Borabutadiene **3a,b** entstehen durch Wanderung von zwei Wasserstoffatomen in **1a,b** an die *exo*-ständige CH_2 -Gruppe und in die B-B-Bindung, die sich unter Bildung einer komplexierten B=C-Bindung öffnet. **2a, 3a**: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$; **2b, 3b**: $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{NiPr}$.



1a



2a,b



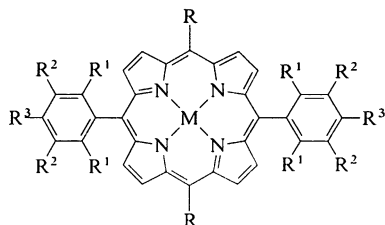
3a,b

G. Gabbert, W. Weinmann, H. Pritzkow, W. Siebert*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1670**...1672

1-Borabutadien(cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe

Detaillierte Einblicke in die Wechselwirkung zwischen paramagnetischen Metallzentren und Porphyrin-Radikalkationen liefert die ESR-, UV/VIS- und IR-spektroskopische Charakterisierung der Salze **5–8**. Zwischen **5** und **6** einerseits sowie **7** und **8** andererseits gibt es drastische Unterschiede. R repräsentiert jeweils den gleichen Substituenten wie an den beiden anderen *meso*-Positionen.



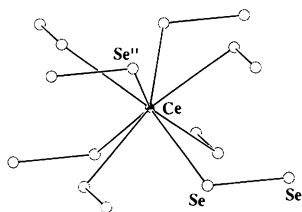
- 1, M = Zn, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$
- 2, M = Zn, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$
- 3, M = Zn, $\text{R}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$
- 4, M = Mg, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{F}$
- 5, $[\text{1}]^+ \text{SbCl}_6^-$
- 6, $[\text{2}]^+ \text{SbCl}_6^-$
- 7, $[\text{3}]^+ \text{SbCl}_6^-$
- 8, $[\text{4}]^+ \text{SbCl}_6^-$

Z. Gross*, C. Barzilay

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1672**...1674

Spektroskopische Charakterisierung zweier Arten von Tetraarylporphyrin-Radikalkationen

Aus Cer und Kaliumpolyselenid in der Schmelze ist KCeSe_4 zugänglich. Die Struktur dieses neuartigen Lanthanoidpolychalcogenids ist verwandt mit der CuAl_2 -Struktur, und Ce und Se bauen anionische Schichten in den Zwischenräumen auf. Die Ce^{3+} -Ionen sind quadratisch-antiprismatisch von acht Se_2^{2-} -Einheiten umgeben (siehe Bild rechts).

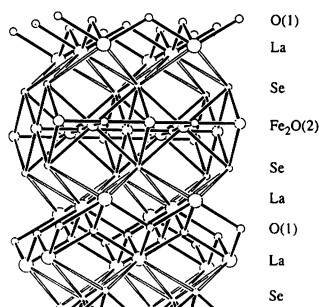


A. C. Sutorik, M. G. Kanatzidis*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1674**...1676

KCeSe_4 : eine neue Lanthanoidpolychalcogenid-Festkörperverbindung

Ein zweidimensionales Netzwerk aus flächenverknüpften FeO_2E_4 -Oktaedern ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), gefolgt von Doppelschichten aus quadratischen E_4O_4 -Antiprismen, in deren Zentren sich Lanthanatome befinden – so könnte man die ungewöhnliche Schichtstruktur von $\text{Fe}_2\text{La}_2\text{O}_3\text{E}_2$ -Phasen (Bild rechts für $\text{E} = \text{Se}$) beschreiben. Sowohl das Oxidsulfid als auch das Oxid-selenid sind Halbleiter mit interessanten magnetischen Eigenschaften.

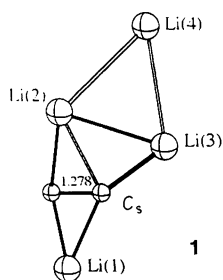


J. M. Mayer*, L. F. Schneemeyer*, T. Siegrist, J. V. Waszczak, B. Van Dover

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1677**...1678

Neue Eisenlanthan-Oxidsulfid- und -Oxid-selenid-Phasen mit Schichtstruktur: $\text{Fe}_2\text{La}_2\text{O}_3\text{E}_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$)

Keine Ethylen-, sondern Acetylderivate sind alle C_2Li_4 -Isomere, die Minima auf der Energiehyperfläche entsprechen, obwohl die Stöchiometrie das nicht erwarten läßt. Quantenchemische ab-initio-Rechnungen ergaben das Vorliegen von Li_2^+ -, Li_3^+ - und Li_4^+ -Einheiten, wie sie für per- und hyperlithiierte Moleküle charakteristisch sind, und als globales Minimum Struktur 1.

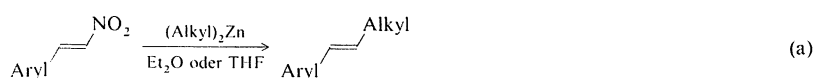


A. E. Dorigo,
N. J. R. van Eikema Hommes,
K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1678**... 1680

Die Isomere des Acetylderivats C_2Li_4 : übertragbare Struktureinheiten in hyperlithiierten Spezies

Ohne Katalysator verläuft die neuartige vinyliche C-C-Kupplung von 2-Aryl-1-nitro-1-alkenen mit Dialkylzinkverbindungen [Gl. (a)]. Obwohl eine NO_2 -Gruppe an einer Doppelbindung normalerweise der beste Aktivator für eine Michael-Addition sein müßte, bilden sich unter Austausch der NO_2 -Gruppe gegen einen Alkylsubstituenten – in sicherlich noch zu steigenden Ausbeuten bis 40% – (*E*)-1-Aryl- und (*E*)-1-Heteroaryl-1-alkene.



D. Seebach*, H. Schäfer, B. Schmidt,
M. Schreiber

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1680**... 1681

C-C-Kupplung am vinylichen Kohlenstoffatom unter NO_2 -/Alkyl-Substitution bei der Umsetzung von 2-Aryl-1-nitro-1-alkenen mit Dialkylzinkverbindungen – eine neue Reaktion

C_{60}/C_{70} -Gemische mit einem C_{70} -Anteil bis zu 50% können bei der Herstellung von Fullerenen im Gleichstromofen mit erhöhter Stromstärke (400 A) erhalten werden. Darüber hinaus werden zwei chromatographische Trennverfahren an Kieselgel und Reversed-Phase-Kieselgel vorgestellt, mit denen 400 bzw. 300 mg Fullerenmischung pro Stunde getrennt werden können. Somit ist es inzwischen möglich, größere Mengen Fullereine an üblichen Säulenmaterialien zu trennen.

A. Mittelbach, W. Hönle,
H. G. von Schnering*, J. Carlsen,
R. Janiak, H. Quast*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1681**... 1683

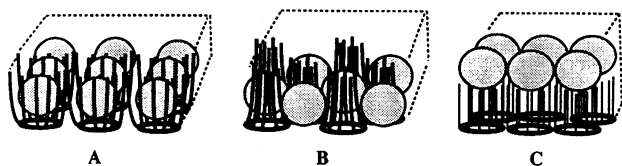
Optimierung der Herstellung und Trennung von Fullerenen

Werden Filme aus C_{60} und C_{70} sowie Azakronenverbindungen mit langkettigen Seitenarmen präpariert, so fragt man sich sofort, ob die Fullerenmoleküle in, zwischen oder auf den „Körbchen“ positioniert sind (siehe A–C). Druck/Flächen-Diagramme, UV/VIS-spektroskopische Daten und erste Ergebnisse von Kraftmikroskopie-Messungen sprechen für Anordnung A.

F. Diederich, J. Effing, U. Jonas,
L. Jullien, T. Plesnivy, H. Ringsdorf*,
C. Thilgen, D. Weinstein

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1683**... 1686

C_{60} und C_{70} im Körbchen? – Untersuchungen an Mono- und Multischichten aus Azakronenverbindungen und Fullerenen



Außergewöhnlich stabil gegenüber Nucleasen sind die 1:1-Addukte aus Einzelstrang-Oligonucleotiden und cyclischen Oligoether-Oligonucleotid-Hybridverbindungen, die tripelhelicale Strukturen bilden. Das Bild rechts zeigt das Bauprinzip dieser Systeme.



S. Rumney IV, E. T. Kool*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1686**... 1689

DNA-Erkennung durch makrocyclische Oligoether-Oligodesoxynucleotid-Hybridverbindungen

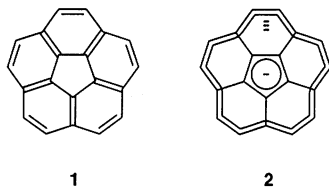
Obwohl Friedel-Crafts-Reaktionen zu den mechanistisch am besten untersuchten Reaktionen gehören, sind die absoluten Geschwindigkeitskonstanten für den Schlüsselschritt – den Angriff des Carbenium-Ions am Aren – bisher nicht bestimmt worden, was mit dieser Arbeit nun für Arylcarbenium-Ionen nachgeholt wurde. Mit den bekannten Geschwindigkeitskonstanten für die Anlagerung dieser Ionen an Alkene und Allylelementverbindungen ist nun ein direkter Vergleich der Nucleophilie aromatischer und aliphatischer π -Elektronensysteme möglich.

H. Mayr*, J. Bartl, G. Hagen

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1689**... 1691

Geschwindigkeitskonstanten für den Angriff von Carbenium-Ionen an Arene – eine Brücke zwischen der Chemie aliphatischer und aromatischer π -Systeme

Als **Annulen-im-Annulen** läßt sich das Tetra-anion **2** von Corannulen **1** beschreiben, das durch Reduktion von **1** mit Lithium bei -78°C erzeugt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Verbindungen mit konzentrisch angeordneten anionischen Ringen waren lange gesucht worden.



A. Ayalon, M. Rabinovitz*, P.-C. Cherg,
L. T. Scott*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1691**... 1692

Das Corannulen-Tetraanion, eine neuartige Spezies mit konzentrischen anionischen Ringen

Redox-Kondensations-Gleichgewichte, vermutlich unter Beteiligung von $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ als Intermediat, also nicht, wie früher postuliert, Ionenpaarbildung, erklären die Beschleunigung des CO-Austausches in $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ durch Alkalimetall-Gegenionen. Die hier beschriebenen Studien ergaben nämlich, daß neutrale Metallcarbonyle den CO-Austausch bei Carbonylmetallaten katalysieren und umgekehrt und daß die Katalyse in Gegenwart von freiem CO weniger effektiv ist. Letzteres ist mit $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ als Intermediat vereinbar. Wichtig sind diese Erkenntnisse vor allem deshalb, weil neutrale und anionische Metallcarbonyle wegen Nebenreaktionen häufig gemeinsam vorliegen.

G. Fachinetti*, T. Funaioli

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1692**... 1695

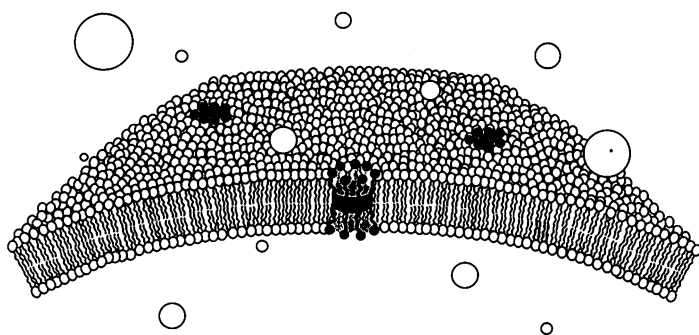
Wechselseitige Katalyse bei den CO-Austauschreaktionen neutraler und anionischer Cobaltcarbonyle

Werden Bukettmoleküle mit einer zentralen Kronenether- oder Cyclodextrineinheit sowie Poly(oxyethylen)- oder Polymethylen-Armen in die Membranen von Liposomen eingebaut – wie schematisch im untenstehenden Bild gezeigt –, so können Na^+ - und Li^+ -Ionen durch die Membran transportiert werden. Alle Befunde sprechen für einen Kanaltransportmechanismus.

M. J. Pregel, L. Jullien, J.-M. Lehn*

Angew. Chem. **1992**, *104*, **1695**... 1697

Auf dem Weg zu künstlichen Ionenkanälen: Transport von Alkalimetall-Ionen durch Liposomenmembranen über Bukettmoleküle



* Korrespondenzautor

Autorenregister und Konkordanz A-404

Neue Geräte und Chemikalien A-406

Bezugsquellen A-417

Jahresregister der Aufsätze und Highlights 1701

Autorenjahresregister 1703

Stichwortjahresregister 1711

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

*Allen Lesern, Autoren und Gutachtern danken wir
für ihr Vertrauen im zu Ende gehenden Jahr.*

Für 1993 wünschen wir alles Gute.

Redaktion und Verlag

In den nächsten Heften werden unter anderem folgende Aufsätze erscheinen:

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

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

Dynamische Lösungsmittelleffekte bei Elektronenübertragungsreaktionen
H. Heitele

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 Lösung chemischer Probleme
I. Ugi et al.

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

Defektochemie – Transport und Reaktionen im festen Zustand
J. Maier

ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Kuratorium: H. Harnisch, H. Brunner, K. Cammann,
G. Ertl, D. Oesterhelt, H. Offermanns, H. Paulsen,
H.-J. Quadbeck-Seeger, C. Rüchardt, H. Rudolph, D. Seebach,
A. Simon, G. Wegner, E.-L. Winnacker

Chefredaktion: Peter Göllitz

Redaktion: Gerhard Karger, Gudrun Walter,
Elisabeth Weber (Chefin vom Dienst), Eva Schweikart
(Redaktionsassistentin)

Sekretariat: Claudia Heilmann

Herstellung: Margitta Schmitt

Anzeigen: Norbert Schippel

Redaktion:

Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (06201) 60 63 15 · Telefax (06201) 60 63 28
E-Mail Z16@DHDURZ2 in Earn Bitnet

Anzeigenabteilung:

Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (06201) 60 63 12 · Telefax (06201) 60 63 28

Verlag:

VCH, Postfach 101161, W-6940 Weinheim
Tel. (06201) 606-0 · Telefax (06201) 6063 28
Telefax 455 516 vchwh d

Erscheinungsweise: Monatlich.

Bezugspreise (incl. Versandkosten; für 1993 in Klammern):

Jahresbezugspreis DM 870.00 (**940.00**)
Einzelheft DM 83.00 (**90.00**)
Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh):
Institutionelle Mitglieder DM 770.00 (**840.00**)
Ordentliche Mitglieder DM 280.00 (**288.00**)
Studentische Mitglieder DM 125.00 (**128.00**)

Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Buchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. GDCh-Mitglieder können die Zeitschrift nur direkt vom Verlag beziehen.

Lieferung: Im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland durch Postzeitungsvertrieb oder durch den Sortimentsbuchhandel, ins Ausland direkt unter Kreuzband oder ebenfalls durch den Sortimentsbuchhandel. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim.

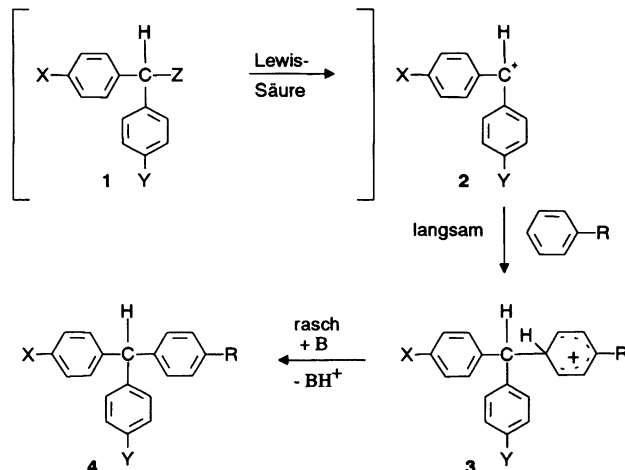
Adressenänderungen und Reklamationen teilen Sie bitte Ihrer Buchhandlung oder dem Verlag umgehend mit.

Abbestellungen sind nur zum Ende eines Kalenderjahres möglich und müssen spätestens drei Monate vor diesem Termin beim Verlag eingehen.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Hinweise für Autoren und eine Manuskript-Checkliste finden Sie im Januarheft nach dem Inhaltsverzeichnis.

Wir berichten nun, daß die von uns verwendete Methode^[5] zur Bestimmung der Nucleophilie aliphatischer π -Systeme auch auf Arene übertragen werden kann. Wie früher beschrieben^[5], erzeugen wir durch quantitative Ionisation von Diarylhalogenmethanen **1** mit Lewis-Säuren farbige Lösungen von Diarylcarbenium-Ionen **2**, deren Entfärbung bei Zusatz von Nucleophilen photometrisch verfolgt wird (Schema 1). Methoxy-substituierte Benzolderivate sind so reaktiv,



Schema 1. X, Y, Z siehe Tabelle 1.

daß die Kinetik ihrer Reaktionen mit den Donor-substituierten Benzhydryl-Kationen **2** ($X = \text{OCH}_3$, $Y = \text{H}$, OCH_3) problemlos studiert werden kann. Da Alkoxy-substituierte Arene mit den üblicherweise zur Ionisation ($1 \rightarrow 2$) eingesetzten Lewis-Säuren BCl_3 , TiCl_4 oder GaCl_3 Komplexe bilden, verwenden wir in diesen Fällen Trimethylsilyltriflat Me_3SiOTf zur Ionisation der Diarylchlor- und Diarylfluormethane. Die Reaktionen der Arene mit den so erzeugten Benzhydryl-Kationen folgen einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung (1. Ordnung nach Ar_2CH^+ , 1. Ordnung nach Aren). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Konzentration von Me_3SiOTf (im Überschuß) unabhängig, so daß eine Koordination zwischen Me_3SiOTf und dem Sauerstoffatom der Arylethereinheit ausgeschlossen werden kann.

Um das stark elektrophile Bis(*p*-chlorphenyl)carbenium-Ion zu erzeugen, das mit Benzol und seinen Methylderivaten umgesetzt wurde, setzten wir die starke Lewis-Säure GaCl_3 ein. Allerdings sind bei Ionenkonzentrationen $\leq 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ komplexe Geschwindigkeitsgesetze zu beobachten, die wir durch einen teilweise reversiblen Alkylierungsschritt deuten. In Einklang damit ist, daß durch Zusatz von Benzyltriethylammonium-tetrachlorogallat ($10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) die Reaktion beschleunigt wird und wiederum eine Kinetik 2. Ordnung vorliegt, weil nun bei der erhöhten Konzentration des als Base fungierenden GaCl_4^- -Ions^[6] das intermediäre Benzenium-Ion rasch deprotoniert wird. Die Irreversibilität des C-C-Verknüpfungsschrittes unter diesen Bedingungen wird durch das Fehlen eines primären kinetischen Isotopie-Effektes bei der Reaktion von $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+ \text{GaCl}_4^-$ mit *p*-Deuterotoluol gestützt ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.01$). Wie wir in einer Reihe früherer Arbeiten^[5, 7] gezeigt haben, hat die Natur des Gegenions keinen Einfluß auf die Elektrophilie der Diarylcarbenium-Ionen, so daß die in Tabelle 1 wiedergegebenen Geschwindigkeitskonstanten direkt miteinander verglichen werden können.

Aus den partiellen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit Benzol und Toluol ergibt sich für die Reaktions-

Geschwindigkeitskonstanten für den Angriff von Carbenium-Ionen an Arene – eine Brücke zwischen der Chemie aliphatischer und aromatischer π -Systeme**

Von Herbert Mayr*, Jörg Bartl und Gisela Hagen

Professor Klaus Hafner zum 65. Geburtstag gewidmet

Friedel-Crafts-Alkylierungen gehören zu den mechanistisch am besten untersuchten Reaktionen der Organischen Chemie^[1], und zahllose Untersuchungen befaßten sich mit der Bestimmung relativer Reaktivitäten unterschiedlich substituierter Arene^[2]. Erstaunlicherweise sind absolute Geschwindigkeitskonstanten für den Angriff von Carbenium-Ionen an Arene, den Schlüsselschritt dieser Reaktionen, bisher kaum verfügbar. Einige Untersuchungen über den Angriff Metall-koordinierter Carbenium-Ionen an stark aktivierte Arene^[3] sowie die kürzlich hier publizierten Studien mit laserblitzphotolytisch generierten Fluorenyl-Kationen^[4,a] sind unseres Wissens die bisher einzigen Quellen für solche Daten^[4,b].

[*] Prof. Dr. H. Mayr, Dr. J. Bartl, Dr. G. Hagen
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, W-6100 Darmstadt

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

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten (CH_2Cl_2 , -70°C) und Aktivierungsparameter für die Reaktion *para*-substituierter Benzhydryl-Salze $[(\text{XC}_6\text{H}_4)(\text{YC}_6\text{H}_4)\text{CH}^+\text{Z}^-]$ mit Arenen.

Aren	X, Y	Z ⁻	k_2 (-70°C) [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	ΔH^* [kJ mol ⁻¹]	ΔS^* [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
	Cl, Cl	GaCl_4^-	$\approx 4 \times 10^{-4}$	≈ 34.7	≈ -136
	Cl, Cl	GaCl_4^-	7.8×10^{-1}	24.9	-121
	Cl, Cl	GaCl_4^-	1.8		
	Cl, Cl	GaCl_4^-	4.2×10^2	15.5	-115
	OMe, H	OTf^-	3.1×10^{-2}	31.2	-117
	Cl, Cl	Cl^-	$\approx 5 \times 10^7$ [a]		
	OMe, H	OTf^-	1.0×10^1	24.8	-100
	OMe, OMe	OTf^-	2.2×10^{-3}	31.3	-138
	OMe, H	OTf^-	6.4×10^3		
	OMe, OMe	OTf^-	3.9	21.9	-123
	OMe, OMe	OTf^-	18 (CH_3CN) [b]	20.5	-117
	OMe, H	Cl^-	3.3×10^7 [a]		

[a] Angesichts der über viele Zehnerpotenzen reichenden Reaktivitätsunterschiede können diese mit laserblitzphotolytisch erzeugten Carbenium-Ionen bei 20°C in Acetonitril gemessenen Werte [14] unmittelbar mit den anderen Geschwindigkeitskonstanten dieser Spalte verglichen werden, da der Solvenseffekt bei diesen Reaktionen generell klein ist (vgl. vorletzten Eintrag der Tabelle 1 und Lit. [5a]). Wegen $\Delta H^* = 0$ entfällt eine Temperaturkorrektur. [b] Aus den Aktivierungsdaten extrapoliert.

konstante der große Betrag von $\rho = -13$, der auf einen Übergangszustand mit ausgeprägtem Benzenium-Charakter schließen läßt. Damit in Einklang sind die Steigungen der Korrelationen zwischen nucleophiler Reaktivität und Basizität der Arene^[8] (0.94–1.05, Abb. 1), die sich auf 0.63–0.80 verringern, wenn die unterschiedliche Bezugstemperatur von Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt wird. Der annähernd parallele Verlauf der Korrelationsgeraden ermöglicht nun die Abschätzung von Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung des *p*-Methoxy-substituierten Benzhydryl-Kations mit Benzol, Toluol und den beiden Xylenen. Da dieses Carbenium-Ion andererseits zur Charakterisierung der Nucleophilie zahlreicher aliphatischer π -Systeme^[7] verwendet worden ist, können jetzt die nucleophilen Reaktivitäten aliphatischer und aromatischer π -Systeme direkt miteinander verglichen werden.

Abbildung 2 zeigt beispielsweise, daß *m*-Xylol und Propen, *m*-Methylanisol und Styrol sowie 1,3,5-Trimethoxybenzol und verschiedene Enoether ähnliche Reaktivität gegenüber Kohlenstoff-Elektrophilen aufweisen. Ein Konkurrenzexperiment bestätigt die aus den absoluten Ge-

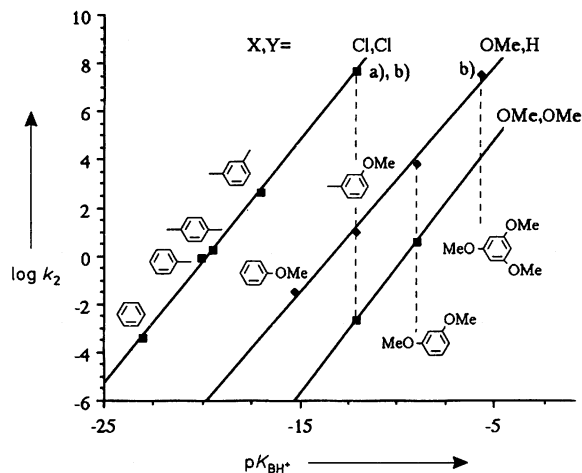


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Basizität von Arenen und ihrer Reaktivität gegenüber Diarylcarbenium-Ionen (CH_2Cl_2 , -70°C). a) Da pK_{BH^+} für diese Verbindung nicht verfügbar ist, wurde der Punkt in die Gerade eingepaßt. b) Lit. [14].

schwindigkeitskonstanten abgeleiteten Querbeziehungen zwischen der Reaktivität von Aliphaten und Arenen: Nach der Produktanalyse erweist sich 1,3-Dimethoxybenzol 16mal reaktiver als Allyltrimethylsilan gegenüber $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{CHCl}/\text{Me}_3\text{SiOTf}$, während die absoluten Geschwindigkeitskonstanten ein Reaktivitätsverhältnis von 14 ergeben.

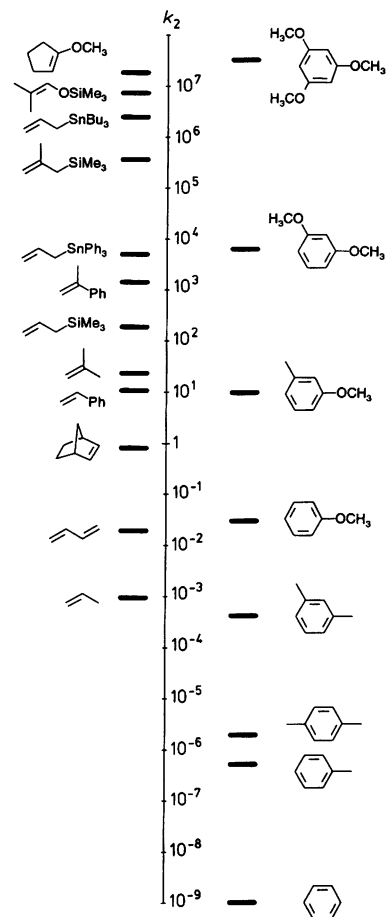


Abb. 2. Vergleich der Nucleophilie von Alkenen [7c,d], Allylhauptgruppenenelement-Verbindungen [7b] und Arenen gegenüber dem *p*-Methoxy-substituierten Diphenylcarbenium-Ion (-70°C).

Konsequenzen: Es besteht nun die Möglichkeit, Querverbindungen zwischen der Reaktivität von Aliphaten und Arenen zu erkennen und aufgrund von bekannten Reaktionen auf einem Gebiet der Chemie neue Reaktionen auf einem anderen zu planen. Die Erfahrung des präparativen Chemikers, daß Methyleniminium-Ionen einerseits mit α -Methylstyrol, nicht aber mit Styrol und Dialkylethylenen, andererseits mit 1,3,5-Trimethoxybenzol und 1,3-Dimethoxybenzol, nicht aber mit Anisol reagieren^[9], steht mit der Nucleophilie-Reihung in Abbildung 2 in Einklang. Interessanterweise ermöglicht Abbildung 2 auch die Deutung von Reaktionen mit anderen Klassen von Elektrophilen. So ist aus der Chemie der Arene bekannt, daß Anisol mit dem 2,4-Dinitrobenzoldiazonium-Ion reagiert, nicht aber mit dem *p*-Nitrobenzoldiazonium-Ion^[10]. Entsprechend wurden Umsetzungen des 2,4-Dinitrobenzoldiazonium-Ions mit zahlreichen 1,1-Dialkylethylenen^[11], Styrol^[11] und Allylsilanen^[12] beschrieben, während uns die Umsetzung mit monoalkylierten Ethylenen nicht gelang.

Bei den Reaktionen von Carbenium-Ionen mit aliphatischen π -Systemen hatten wir gefunden, daß die relative Nucleophilie der π -Systeme in manchen Fällen eine geringe Abhängigkeit von der Art des Referenz-Elektrophils zeigt^[17a, 13]. Dieser Tatsache soll durch Einführung eines zusätzlichen Parameters Rechnung getragen werden, um so die Voraussagekraft der in Abbildung 2 dargestellten Nucleophilie-Skala zu erhöhen.

Eingegangen am 10. Juli 1992 [Z 5458]

- [1] a) *Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 1-4* (Hrsg.: G. A. Olah), Interscience, New York, 1963-1965; b) G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley, New York, 1973; c) R. M. Roberts, A. A. Khalaf, *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry*, Dekker, New York, 1984; d) M. Zander, C. Grundmann in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed.*, 1981, Band V/2b, S. 154; e) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* 1971, 4, 240; f) R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, New York, 1990; g) T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1980, S. 387; h) L. M. Stock, H. C. Brown, *Adv. Phys. Org. Chem.* 1963, 1, 35; i) G. A. Olah, R. Malhotra, S. C. Narang, *Nitration: Methods and Mechanism*, VCH, Weinheim, 1989; j) E. Berliner, *Prog. Phys. Org. Chem.* 1964, 2, 253; k) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, 1985.
- [2] a) In [1 b], Kap. 5, 6; b) in [1 f], Kap. 6.
- [3] a) G. R. John, L. A. P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1196; b) T. I. Odiaka, L. A. P. Kane-Maguire, *Inorg. Chem. Acta* 1979, 37, 85; c) J. C. Calabrese, S. D. Ittel, H. S. Choi, S. G. Davis, D. A. Sweigart, *Organometallics* 1983, 2, 226; d) G. R. John, L. A. P. Kane-Maguire, T. I. Odiaka, C. Eaborn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1721; e) L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* 1984, 84, 525; f) T. G. Bonner, K. A. Holder, P. Powell, *J. Organomet. Chem.* 1974, 77, C 37; g) T. G. Bonner, K. A. Holder, P. Powell, E. Styles, *ibid.* 1977, 131, 105.
- [4] a) F. Cozens, J. Li, R. A. McClelland, S. Steenken, *Angew. Chem.* 1992, 104, 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 743; b) vgl. auch F. P. DeHaan, W. H. Chan, J. Chang, T. B. Cheng, D. A. Chiriboga, M. M. Irving, C. R. Kaufmann, G. Y. Kim, A. Kumar, J. Na, T. T. Nguyen, D. T. Nguyen, B. R. Patel, N. P. Sarin, J. H. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 356, zit. Lit.
- [5] a) H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4446; b) R. Schneider, U. Grabis, H. Mayr, *Angew. Chem.* 1986, 98, 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 89.
- [6] Die Formulierung GaCl_4^- wird der Einfachheit halber gewählt, ohne damit ausdrücken zu wollen, daß nur einkernige Gegenionen vorliegen.
- [7] a) Übersicht: H. Mayr, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1371; b) G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4954; c) J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, *ibid.* 1991, 113, 7710; d) H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *ibid.* 1990, 112, 4454.
- [8] a) R. Stewart, *The Proton: Applications to Organic Chemistry*, Academic Press, Orlando, 1985; b) O. A. Reutov, I. P. Beletskaya, K. P. Butin, *CH-Acids*, Pergamon, Oxford, 1978; c) D. M. Brouwer, E. L. Mackor, C. MacLean in *Carbonium-Ions, Vol. 2* (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, 1970, S. 837.
- [9] H. Böhme, H. G. Viehe, *Iminium Salts in Organic Chemistry, Vol. 9/1*, Wiley, New York, 1979, S. 190, 202.

- [10] H. K. Schünderhütte, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed.*, 1965, Band X/3, S. 232.
- [11] a) H. Marxmeier, E. Pfeil, *Chem. Ber.* 1964, 97, 815; b) H. Marxmeier, E. Pfeil, *Liebigs Ann. Chem.* 1964, 678, 28.
- [12] H. Mayr, K. Grimm, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 1057.
- [13] H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4460.
- [14] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.