

ANGEWANDTE

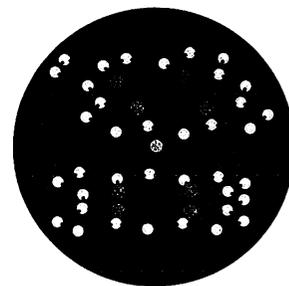
CHEMIE

Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

1994
106/7
Seite 737–840

TITELBILD

Das Titelbild zeigt im Vordergrund den sauerstoffverbrückten Corroldieisen-Komplex μ -Oxo-bis[(octaethylcorrolato)eisen(IV)] (N = grün, O = blau, Fe = pink, Ethylsubstituenten sind weggelassen), der den Metalloporphyrinen zu einer Renaissance verhelfen könnte. Daß Corrole als trianionische Liganden Metalle in ungewöhnlichen Oxidationsstufen stabilisieren, konnten E. Vogel et al. – siehe S. 771 ff. – nun mit einigen Corroleisen(IV)-Komplexen belegen, die aus dem abgebildeten, stabilen, in schwarzen Rhomben kristallisierenden Dieisen-Komplex entstehen. Das schematische Fragezeichen im Hintergrund soll auf das Problem hinweisen, daß in Komplexen mit „nicht unschuldigen“ Liganden wie Corrolen dem Metallzentrum die Oxidationsstufe nicht leicht eindeutig zuzuordnen ist.



AUFSÄTZE

Inhalt

Wilde Gemische von Stereoisomeren entstehen wegen der stereogenen Phosphorzentren normalerweise bei der Synthese von Oligonucleosidphosphorothioaten. Sind Isomere mit definierter Konfiguration an jedem Phosphoratom überhaupt herstellbar und wenn ja, wie weit sind wir noch von einer stereoselektiven Synthese entfernt? Diese Übersicht zeigt die Probleme der stereoselektiven Herstellung dieser Verbindungen, und neue Synthesemethoden werden diskutiert. Oligonucleosidphosphorothioate sind als potentielle „Antisense-Therapeutica“ gegen virale Infektionen, Krebs und vielleicht sogar Aids interessant. Für die medizinische Anwendung sind aber stereochemisch einheitliche Verbindungen nötig.

W. J. Stec*, A. Wilk 747–761

Stereokontrollierte Synthese von Oligonucleosidphosphorothioaten

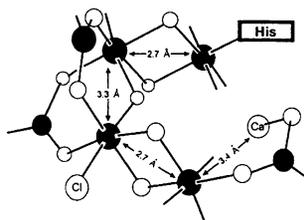
HIGHLIGHTS

Das Ablesen der gesamten Proteinsequenz aus einem Massenspektrum, ein hoher Probendurchsatz und die Möglichkeit, modifizierte Peptide oder Peptide mit ungewöhnlichen Aminosäuren zu sequenzieren – diese Vorteile bietet die Kombination von chemischem Edman-Abbau und Massenspektrometrie (MS). Vollautomatisiert sollten die auf dieser Leitersequenzierung beruhenden potentiellen Analysengeräte eine Alternative zu den üblichen, mit HPLC ausgestatteten Sequenatoren sein. Die neue Technik zeigt die Bedeutung neuer Ionisierungsverfahren und MS-Techniken für die Proteinanalytik der Zukunft.

J. W. Metzger* 763–765

Leitersequenzierung von Peptiden und Proteinen – eine Kombination von Edman-Abbau und Massenspektrometrie

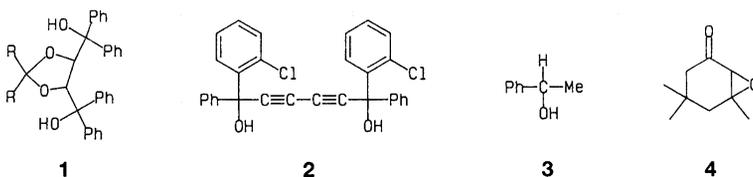
Wie ein kompliziertes Puzzle, dem erschwerend Teile beigemischt sind, die nicht zum Spiel gehören – so könnte man die Ermittlung der Struktur des aktiven Zentrums des Photosystems II beschreiben. Das Bild rechts zeigt ein neues Modell für den Oxo- und Carboxylato-verbrückten Mn_4 -Cluster, das auch die koordinierten Cofaktoren Ca^{2+} und Cl^- berücksichtigt und sich auf spektroskopische Daten (ESR, EXAFS) jahrelanger Forschung stützt.



K. Wieghardt* 765–768

Ein Strukturmodell für den wasseroxidierenden Mangancluster im Photosystem II

Einfacher als durch HPLC an chiralen Säulen lassen sich – auch in größerem Maßstab – Enantiomere durch eine neue Technik destillativ trennen: Kristalline Wirtverbindungen wie **1** und **2** nehmen aus Hexan- oder Wasser-Suspensionen von racemischen Alkoholen und Ethern wie **3** bzw. **4** nur jeweils das besser ins Einschlußgitter passende Enantiomer auf. Im Anschluß können beide Enantiomere durch Vakuumdestillation getrennt werden.

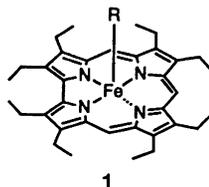


G. Kaupp* 768–770

Destillative Racematspaltung mit Hilfe von Einschlußverbindungen

ZUSCHRIFTEN

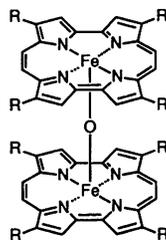
Die ungewöhnliche Oxidationsstufe +IV für Eisenzentren kann durch den porphyrinähnlichen Corrolliganden so stabilisiert werden, daß die Verbindungen **1** ($R = Cl, Ph, OFe-Corrol$) bei Raumtemperatur isolierbar sind. Das sauerstoffverbrückte zweikernige Eisen(IV)-corrol, das sich leicht in die einkernigen Eisen(IV)-corrole umwandeln läßt, entsteht als einziges definiertes Produkt bei der Umsetzung des Liganden mit $[Fe_2(CO)_9]$ und Aufarbeitung an Luft. Die wenigen bisher bekannten Eisen(IV)-porphyrine sind demgegenüber zu unbeständig, um in Substanz gefaßt werden zu können.



E. Vogel*, S. Will, A. Schulze Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt 771–775

Metalloporrole mit formal vierwertigem Eisen

Weitreichende Analogien zwischen μ -Oxo-dieisen(III)-Komplexen von Porphycenen und Porphyrinen bezüglich physikalischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften belegen Untersuchungen der neuen Metalloporphycene **1** ($R = nPr, tBu$), die nach gängigen Methoden der Porphyrinchemie erhalten werden. Der Fe-O-Fe-Winkel in **1** ($R = nPr$) unterscheidet sich mit 145° aufgrund verminderter sterischer Wechselwirkungen auffallend von denen der Metalloporphyrine ($161-180^\circ$) und dem von **1** ($R = tBu$; 179°).



M. Lausmann, I. Zimmer, J. Lex, H. Lueken, K. Wieghardt, E. Vogel* 776–779

μ -Oxodieisen(III)-Komplexe von Porphycenen

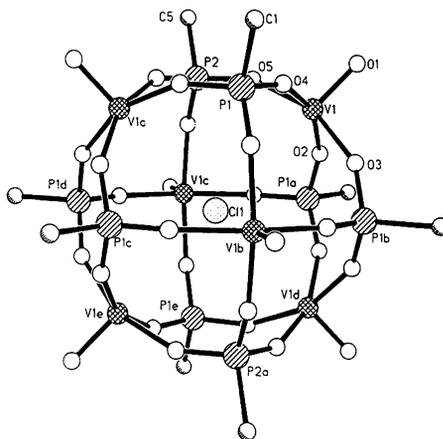
In einer Eintopfreaktion lassen sich aus Glycosylaziden durch sukzessive Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und aktivierten Metallen M^* glatt Aldonitrile synthetisieren [Gl. (a)]. Durch die richtige Wahl des Reduktionsmittels kann das intermediär gebildete Alkoholat mit Elektrophilen abgefangen werden.



A. Fürstner*, J.-P. Praly* 779–781

Von Glycosylaziden über *N*-Bromglycosylimine zu Aldonitrilen

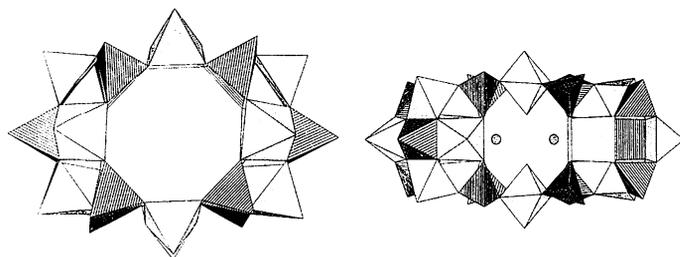
Durch einfaches Erhitzen einer Suspension von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{VO}_2\text{Cl}_2]$ und $t\text{BuPO}_3\text{H}_2$ in Acetonitril im Bombenrohr auf 100°C konnte die erste der drei Titelverbindungen in Form dunkelgrüner Kristalle erhalten werden. Die Struktur dieser Verbindung (Bild rechts) läßt an Einfachheit nichts zu wünschen übrig. Leichte Variation der Edukte führt zu strukturell anderen, komplizierteren Produkten.



J. Salta, Q. Chen,
Y.-D. Chang, J. Zubieta* 781–783

Das Oxovanadiumorganophosphonat-System: $[(\text{VO})_6(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_8\text{Cl}]$, $[(\text{VO})_4\{\text{PhP}(\text{O})_2\text{OP}(\text{O})_2\text{Ph}\}_4\text{Cl}]^-$ und $[\text{V}_{18}\text{O}_{25}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhPO}_3)_2\text{OCl}_4]^{4-}$, komplexe Clusterstrukturen mit eingeschlossenen Chlorid-Ionen aus einfachen Vorstufen

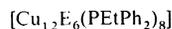
Hohlräume für Neutramoleküle bieten die im Titel genannten Cluster-Anionen, die bei Solvothermalsynthesen ohne und mit Et_4NCl aus $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ und PhAsO_3H_2 in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (99:1) entstehen. Die Strukturen sind schematisch unten gezeigt.



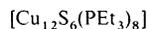
M. I. Khan, J. Zubieta* 784–786

Das Oxovanadiumorganoarsonat-System: $[2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{V}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_4(\text{PhAsO}_3)_{10}]^{4-}$ und $[2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{V}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PhAsO}_3)_{10}(\text{PhAsO}_3\text{H})_4]^{2-}$, nanometergroße Cluster mit Hohlräumen für Neutramoleküle

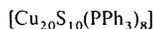
Die Synthese neuer mittelgroßer Kupfercluster mit ungewöhnlichen Strukturen und eine gelungene Kombination von Experiment und theoretischer Berechnung – das bietet die vorliegende Zuschrift. Durch Umsetzung von CuAc mit $\text{PR}_2\text{R}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Et}, \text{Ph}$) und $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) konnten die Cluster 1–4 erhalten werden. Einige davon dürften Zwischenstufen bei der Synthese größerer Clusterkomplexe sein. Die mit ab-initio-Methoden berechnete Struktur von $[\text{Cu}_{12}\text{Se}_6(\text{PH}_3)_8]$ stimmt mit der Struktur von 1 in den Grenzen der Methode überein.



1, E = Se
2, E = S



3

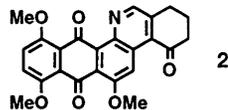
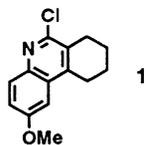


4

S. Dehnen, A. Schäfer,
D. Fenske*, R. Ahlrichs 786–790

Neue Schwefel- und Selen-verbrückte Kupfercluster; ab-initio-Berechnungen von $[\text{Cu}_{2n}\text{Se}_n(\text{PH}_3)_m]$ -Clustern

In greifbare Nähe gerückt scheint die Totalsynthese von Dynemicin A, denn nach der Herstellung des Endiin-Teils gelang nun die des pentacyclischen Anthrachinongerüsts. Ausgehend von 1 sind die Schlüsselschritte der Reaktionssequenz zwei ortho-Metallierungen am Chinolin, die nach Quenchen mit entsprechenden Elektrophilen, Cyclisierung und Oxidation zum Keton 2 führen, das als Vorstufe der Totalsynthese des Cytostaticums und Antibioticums wahrscheinlich geeignet ist.



K. C. Nicolaou*, J. L. Gross,
M. A. Kerr, R. H. Lemus,
K. Ikeda, K. Ohe 790–791

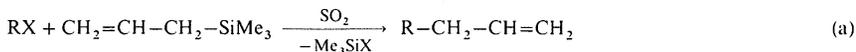
Synthese des Anthrachinongerüsts von Dynemicin A

BO_4 - und PO_4 -Tetraeder, die über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind, bilden das Gerüst der Titelverbindungen. $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ und $\text{Sr}[\text{BPO}_5]$ kristallisieren im Stillwellit-Typ und enthalten Tetraeder-Anionenverbände $\frac{1}{8}[\text{BPO}_5]^{2-}$, die als cyclisch verzweigte Dreier-Einfachketten beschrieben werden können. In $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$ liegen $\frac{1}{2}$ Tetraeder-Anionenverbände in Form von zweifach offen verzweigten Vierer-Einfachketten vor. Nach diesen Befunden und mit Blick auf bekannte Verknüpfungsprinzipien von Tetraedereinheiten ist zu erwarten, daß auch Borophosphate mit Schicht-, Gerüst- und Hohlraumstrukturen zugänglich sind.

R. Kniep*, G. Gözel,
B. Eisenmann, C. Röhr,
M. Asbrand, M. Kizilyalli 791–793

Borophosphate – eine vernachlässigte Verbindungsklasse: die Kristallstrukturen von $\text{M}^{\text{II}}[\text{BPO}_5]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) und $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$

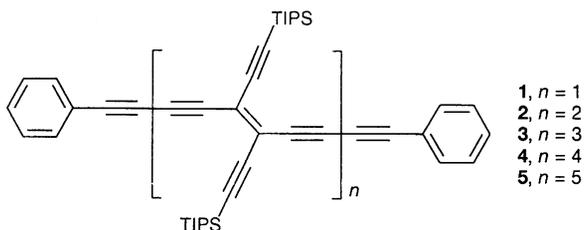
Das Ionisationsvermögen von flüssigem SO₂ reicht aus, um Reaktionen von Acetalen und S_N1-aktiven Alkylchloriden mit Allylsilanen ohne zusätzliche Lewis-Säure zu induzieren [Gl. (a), X = OCH₃, R = PhCH(OCH₃), *n*-C₆H₁₃CH(OCH₃) etc.; X = Cl, R = Ph₃C, PhMe₂C etc.]. Reaktionen in flüssigem SO₂ sind ökonomisch und ökologisch attraktiv und enorm einfach durchzuführen.



H. Mayr*, G. Gorath,
B. Bauer 793–794

Flüssiges Schwefeldioxid als Lewis-acides Solvens für die Alkylierung und Alkoxyalkylierung von Allylsilanen

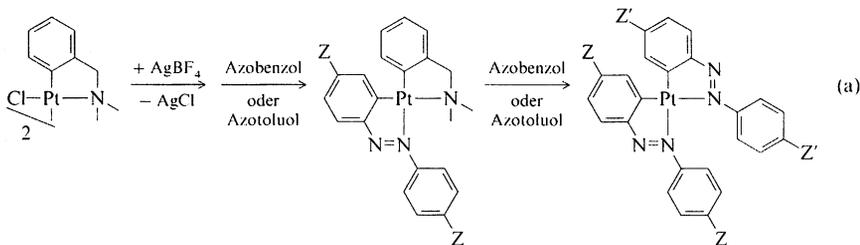
Die bis zu fünf Nanometer langen Kohlenstoffstäbe 1–5 wurden durch oxidative Polymerisation von *trans*-Bis(triisopropylsilyl)-geschütztem Tetraethinylethen mit Phenylacetylen als End-Capping-Reagens hergestellt. Nach Röntgenstrukturanalysen haben **1** und **2** perfekt planare, konjugierte Kohlenstoffgerüste. Die Verbindungen **1–5** werden leicht reduziert, wobei die Zahl der reversiblen Eielektronen-Reduktionsschritte der Zahl der Tetraethinylethen-Einheiten im Stabmolekül entspricht. TIPS = Triisopropylsilyl.



J. Anthony, C. Boudon, F. Diederich*,
J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich,
M. Gross, M. Hobi,
P. Seiler 794–798

Stabile, lösliche, konjugierte Kohlenstoffstäbe mit einem persilylethinylierten Polytriacetylen-Rückgrat

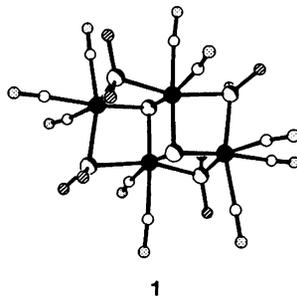
AgBF₄ zur Chloridabspaltung und intermediär gebildete HBF₄ als Katalysator für den Ligandenaustausch erklären die einfache Synthese homo- und heteroleptischer monomerer Platinkomplexe gemäß Gleichung (a). Z, Z' = H, Me.



A. D. Ryabov*,
R. van Eldik* 798–800

Ein einfacher Zugang zu homo- und heteroleptischen Platinkomplexen durch Cycloplatinierung ohne den Einsatz lithiumorganischer Verbindungen

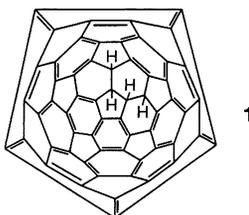
Diskrete Metallcluster in quasifester Lösung liegen in amorphen Sulfiden der Übergangsmetalle der Gruppen 5–7 in mittleren Oxidationsstufen vor. Eine „chemische“ Möglichkeit zu ihrer Charakterisierung bietet die Cyanolyse. So ließ sich aus amorphem Re₂S₇, in dem Vierkerncluster vorliegen, die Titelverbindung **1** „extrudieren“. Der Re₂^{III}Re₂^{IV}-Cluster entsteht durch Oxidation des hypothetischen „Zwischenprodukts“ [Re₄(μ₃-S)₂(μ₂-S)₄(CN)₁₀]⁸⁻.



A. Müller*, E. Krickemeyer,
H. Bögge, H. Ratajczak,
A. Armatage 800–803

Ein Bauprinzip amorpher Chalkogenide der Übergangsmetalle: „Extrusion“ des elektronenreichen Clusters [Re₄S₂(SO₂)₄(CN)₁₀]⁸⁻ aus a-Re₂S₇

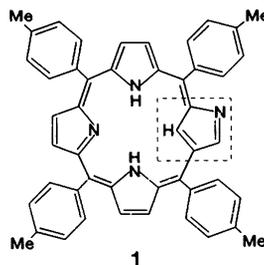
Identisch sind das Hauptprodukt der kinetisch kontrollierten Reaktion von C₆₀ oder C₆₀H₂ mit BH₃ und das thermodynamisch stabilste C₆₀H₄-Isomer **1**. Dies konnte durch ab-initio-Rechnungen vorausgesagt und experimentell belegt werden.



C. C. Henderson, C. M. Rohlffing,
R. A. Assink, P. A. Cahill* 803–805

C₆₀H₄: Kinetik und Thermodynamik der mehrfachen Addition an C₆₀

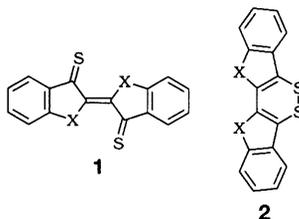
Vertauscht man eine β -Methineinheit und das N-Atom eines Pyrrolrings, erhält man den neuen Porphyrinisomertyp **1**, der durch Kondensation von Pyrrol und *p*-Tolylaldehyd entsteht. Als vierzähliger Ligand, d.h. über die drei N-Atome und das C-Atom des inneren Cyclus koordiniert **1** überraschenderweise Ni^{II}-Ionen. Das Gerüst des grünen Metalloporphyrins ist planar.



P. J. Chmielewski,
L. Latos-Grażyński*,
K. Rachlewicz,
T. Głowiak 805–808

Monoinvertiertes Tetra-*p*-tolylporphyrin:
ein neues Porphyrinisomer

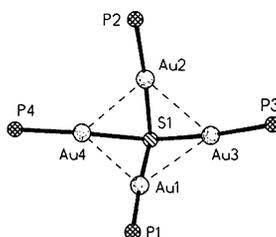
Weder in Substanz noch in Lösung scheinen indigoide Verbindungen wie **1** mit Thioxo- anstatt Oxogruppen zu existieren. Die Oxidation leukoindigoider Vorstufen führt in keinem Falle zu **1**, sondern in Abhängigkeit von den Heteroatomen X (S, NCH₃, NH, O) zu den valenzisomeren 1,2-Dithiinen **2** oder zu makrocyclischen Bisdisulfiden.



W. Schroth*, E. Hintzsche,
M. Felicetti, R. Spitzner, J. Sieler,
R. Kempe 808–810

Zur fragwürdigen Existenz von thioxo-indigoide
Verbindungen

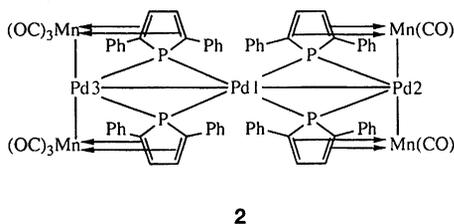
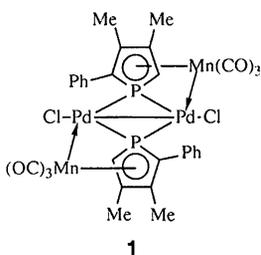
Mehr als drei PR₃Au-Liganden konnten erstmals an ein Element der sechsten Hauptgruppe koordiniert werden: Das μ_4 -S-Atom der Titelverbindung nimmt die apikale Position im tetragonal-pyramidalen Gerüst (Bild rechts) ein, wobei die vier Au-Atome schmetterlingsartig angeordnet sind.



F. Canales, M. C. Gimeno,
P. G. Jones, A. Laguna* 811–812

Aurophile Schwefelzentren: Synthese
und Struktur des Tetragold(I)-Komplexes
[(Ph₃PAu)₄S](CF₃SO₃)₂ · 2 CH₂Cl₂

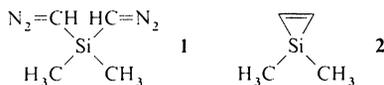
Koordination unter Beteiligung des Manganatoms kennzeichnet die Komplexe **1** und **2**. In **1** bleibt die P-Mn-Bindung erhalten, während sie in **2** geöffnet ist, so daß die P-Atome elektrophil angegriffen werden können.



L. Brunet, F. Mercier,
L. Ricard, F. Mathey* 812–816

Zur Reaktivität von Phosphacymantren
gegenüber Palladium(II)- und Palladium(0)-
Verbindungen: Synthese, Struktur
und Chemie von Pd₂Mn₂- und Pd₃Mn₄-Kom-
plexen

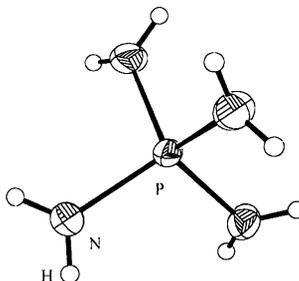
In Lösung, in organischem Glas und in Argonmatrix – die Bestrahlung der Bisdiazoverbindung **1** führt stets zum Siliren **2** als Hauptprodukt, das sowohl direkt IR-spektroskopisch als auch durch seine Abfangprodukte charakterisiert wurde. **2** ist das erste an der Doppelbindung unsubstituierte Siliren.



M. Trommer, W. Sander*,
C. Marquard 816–818

1,1-Dimethyl-1H-siliren

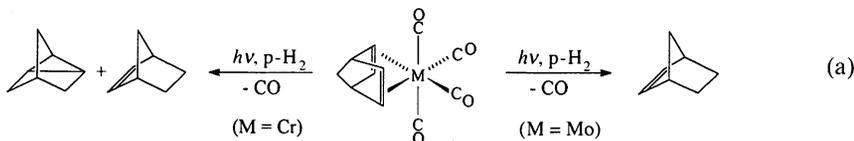
Hochreaktiv und schwerlöslich ist das erste Tetraaminophosphonium-Salz P(NH₂)₄I, das aus Thiophosphorsäuretriamid zugänglich ist und dessen Struktur röntgenographisch aufgeklärt werden konnte (das Bild rechts zeigt das Kation). Mit dem Säure-Base-Paar H₃PN₄⁺/PN₄⁷⁻ können erstmals Strukturen über acht Dissoziationsstufen verglichen werden.



W. Schnick*, S. Horstmann,
A. Schmidpeter 818–819

Synthese und Kristallstruktur des ersten
Tetraaminophosphonium-Salzes P(NH₂)₄I

Hydrierkatalysatoren über die Schulter geschaut: Wie wird das Wasserstoffmolekül intermediär an das Metallatom eines Carbonylkomplexes angelagert? Welche Positionen eines Substratmoleküls werden in der Folge angegriffen? Der Verlauf einer photochemischen Hydrierung [Gl. (a)] ließ sich nun erstmals NMR-spektroskopisch über Kernspinpolarisationseffekte verfolgen. M = Mo, Cr.



A. Thomas, M. Haake,
F.-W. Grevels, J. Bargon* 820–822

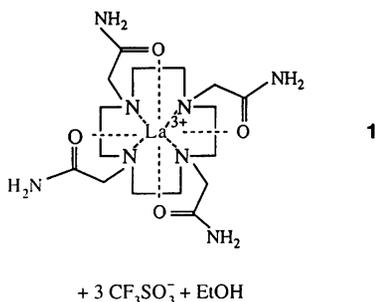
In-situ-NMR-Untersuchungen photokatalysierter Hydrierungen mit Parawasserstoff in Gegenwart von Carbonylmetallverbindungen der 6. Gruppe

Die Strukturermittlung bei komplizierten Molekülen in Lösung ist eine Herausforderung. Mit Daten aus NMR-Kreuzrelaxationsexperimenten konnten nun die relative Konfiguration und in gewissem Maße sogar die Vorzugskonformation einer flexiblen chiralen Verbindung rechnerisch bestimmt werden, ohne daß Kraftfeldparameter oder konformative Präferenzen vorgegeben werden mußten.

M. Reggelin*, M. Köck,
K. Conde-Frieboes,
D. F. Mierke 822–824

Bestimmung der relativen Konfiguration durch Distanzgeometrie-Rechnungen mit Proton-Proton-Abständen aus NOESY-Spektren

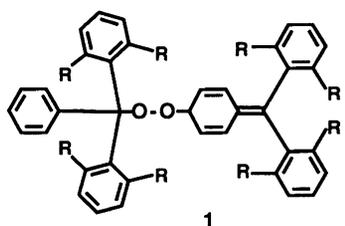
Kinetisch inert und dennoch katalytisch aktiv ist der Lanthankomplex **1**, während die analogen Eu- und Dy-Komplexe weder die Spaltung von RNA-Oligomeren noch die Umesterung von Phosphorsäureestern katalysieren. Eine mögliche Erklärung für das abweichende Verhalten ist die Größe des La³⁺-Ions, die eine Aufweitung der Koordinationssphäre von neun auf zehn ermöglicht.



S. Amin, J. R. Morrow*,
C. H. Lake, M. R. Churchill 824–826

Komplexe aus Lanthanoid(III)-Ionen und makrocyclischen Tetraamiden als synthetische Ribonucleasen: Struktur und katalytische Eigenschaften von [La(tcmc)(CF₃SO₃)(EtOH)](CF₃SO₃)₂

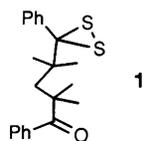
Lange unerkannt geblieben waren Peroxide wie **1**, die bei der Oxidation der entsprechenden Triarylmethylradikale mit Luftsauerstoff entstehen. Die falsche Annahme, daß Triarylmethylradikale bei der Peroxidation Methyl-Methyl-verknüpft werden, hat Ähnlichkeit mit dem früheren Irrtum, daß das Triphenylmethyldimer Hexaphenylethan sei.



S.-H. Jang, P. Gopalan,
J. E. Jackson*, B. Kahr* 826–828

Jacobson- und Heintschel-Peroxide

Dithiirane galten bislang als instabil und wurden nur als nicht faßbare Zwischenstufen diskutiert. Das Dithiiran **1** hingegen läßt sich bequem isolieren, reinigen, spektroskopisch und röntgenographisch sowie durch eine Reihe von chemischen Reaktionen charakterisieren.



A. Ishii, T. Akazawa, T. Maruta,
J. Nakayama*, M. Hoshino,
M. Shiro 829–830

Das erste isolierbare Dithiiran durch Oxidation eines Dithietans

* Korrespondenzautor

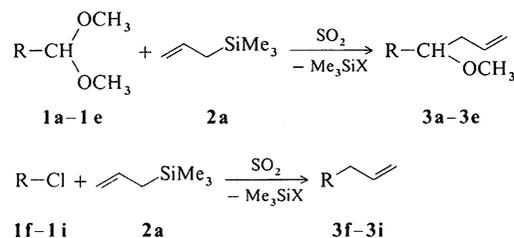
die stöchiometrische Mengen an Lewis-Säure erfordern, ist dies ein ökologisches und ökonomisches Problem. Obwohl das hohe Ionisationsvermögen von Schwefeldioxid (SO₂), das überwiegend auf seinen Eigenschaften als Elektronenpaar-Acceptor beruht, seit langem bekannt ist^[1], wurde diese Eigenschaft bisher kaum genutzt, um Metallhalogenide bei elektrophilen Alkylierungen oder Acylierungen zu ersetzen^[2].

Da bei flüssigem SO₂ als Lösungsmittel eine wäßrige Aufarbeitung entbehrlich und eine Wiederverwendung des umkondensierten SO₂ möglich sein sollte, haben wir am Beispiel der Alkylierungen und Alkoxyalkylierungen von Allylsilanen geprüft, ob SO₂ als Lösungsmittel dienen kann. Dabei kommt den Reaktionen mit Acetalen besonderes Interesse zu, da diese üblicherweise durch stöchiometrische Mengen an TiCl₄ induziert werden^[3], auch wenn katalytische Varianten bekannt sind^[4].

Setzt man die Acetale **1a–1e** in flüssigem SO₂ mit 1.2 Äquiv. Allyltrimethylsilan **2a** bei –60 °C um, erhält man die Homoallylether **3a–e** in sehr guter Ausbeute (Tabelle 1). Am Beispiel der Umsetzung von **1e** mit **2a** wurde gezeigt, daß die Reaktionen auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden können. Wegen des geringen Dampfdrucks von SO₂ bei 20 °C (ca. 3 bar bei 20 °C)^[5a] konnten dazu dickwandige Glasgefäße mit Schraubverschluß^[5b] verwendet werden, die zum Befüllen und Entleeren gekühlt und während der Reaktion mit einem Metallschutzmantel versehen wurden. Die hohen Ausbeuten dieser Reaktionen lassen aufgrund früherer Untersuchungen^[6] zur relativen Elektrophilie von Acetalen erwarten, daß alle gängigen Acetale unter diesen Bedingungen reagieren.

Wie Tabelle 1 zeigt, waren auch Alkylierungen mit den Chlorverbindungen **1f–i** erfolgreich. Da es aber nicht gelang, 1-Chlor-1-phenylethan oder *tert*-Butylchlorid unter diesen Bedingungen mit **2a** umzusetzen, läßt sich extrapolieren, daß nur Alkylchloride mit hoher S_N1-Reaktivität ($k_1 > 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in EtOH, 25 °C) unter diesen Bedingungen reagieren^[7].

Auch andere Allylsilane reagieren in SO₂ mit Benzaldehyddimethylacetal (Tabelle 2), doch ist unklar, warum Trimethyl(prenyl)silan **2c** deutlich langsamer reagiert als aufgrund seiner sonst beobachteten hohen Nucleophilie^[8] erwartet wird. Verschiedentlich wurde die Bildung von Allylsilan/SO₂-Copolymeren^[9] beobachtet, für deren Entstehung sowohl ein Radikalkettenprozeß als auch ein ionischer Mechanismus in Frage kommt.



Flüssiges Schwefeldioxid als Lewis-acides Solvens für die Alkylierung und Alkoxyalkylierung von Allylsilanen**

Herbert Mayr*, Gorden Gorath und Bernhard Bauer

Der Einsatz von Metallhalogeniden als Lewis-Säuren bei Friedel-Crafts- und verwandten Reaktionen stößt zunehmend auf Kritik, da bei der gängigen wäßrigen Aufarbeitung nicht wiederverwertbare Salze anfallen. Insbesondere bei Reaktionen,

[*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. G. Gorath, B. Bauer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/16-5591

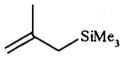
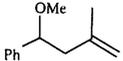
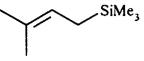
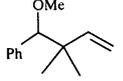
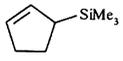
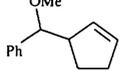
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. W. Siegel und Dr. M. Eggersdorfer, BASF AG, für die Anregung zu dieser Untersuchung.

Tabelle 1. Umsetzungen der Acetale **1a–1e** und Alkylchloride **1f–1i** mit Allyltrimethylsilan in flüssigem SO₂.

R	Edukt/Produkt	T[°C]	t[h][a]	Ausb. [%]
C ₆ H ₅	1a/3a	–60	18	96
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	1b/3b	–60	72	98
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	1c/3c	–60	22	83
<i>n</i> -C ₃ H ₇	1d/3d	–60	72	93
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1e/3e	20	46	86 [b]
(C ₆ H ₅) ₃ C	1f/3f	20	330	80
(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₂ CH	1g/3g	–60	48	85
(C ₆ H ₅)Me ₂ C	1h/3h	–60	20	76
(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄)CH ₂	1i/3i	20	185	93

[a] Reaktionszeiten sind nicht optimiert. [b] In Gegenwart eines Spur Iod.

Tabelle 2. Umsetzungen von Benzaldehyddimethylacetal **1a** mit Allylsilanen in flüssigem SO₂. Reaktionszeiten sind nicht optimiert.

Reaktant	Produkt	T [°C]	t [h]	Ausb. [%]
 2b	 4b	-60	24	85
 2c	 4c	20	452	56
 2d	 4d	-60	23	41

Bei der Umsetzung von **1e** mit **2a** ließ sich die Copolymerbildung durch die Zugabe eines kleinen Iodkristalls unterdrücken, was wir als Hinweis auf einen radikalischen Mechanismus der Copolymerisation deuten.

Vorversuche zur Alkylierung und Alkoxyalkylierung von Silylenolethern und/oder elektronenreichen Arenen verliefen ebenfalls erfolgreich, so daß davon ausgegangen werden kann, daß SO₂ als Solvens in zahlreichen Fällen Metallhalogenide als Lewis-Säuren zu ersetzen vermag. Da durch Zusatz katalytischer Mengen an 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin die Produktbildung unterbunden wird, muß davon ausgegangen werden, daß die Ionisation durch Säurespuren (eventuell H₂SO₃) katalysiert wird.

Experimentelles

In einem Schlenk-Rohr werden unter Stickstoff bei -40 °C 10 mL wasserfreies SO₂ einkondensiert. Darin werden 1.31 g (8.61 mmol) Benzaldehyddimethylacetal und 1.18 g (10.3 mmol) Allyltrimethylsilan unter Rühren gelöst und bei -60 °C stehen gelassen. Nach 18 h läßt man bei Raumtemperatur das SO₂ abdampfen und destilliert den Rückstand; Ausbeute: 1.34 g (96 %) *rac*-4-Methoxy-4-phenyl-1-buten **3a**.

Eingegangen am 26. Oktober 1993 [Z 6451]

- [1] N. N. Lichtin in *Carbonium Ions, General Aspects and Methods of Investigation*, Vol. 1 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1968**, S. 135–151; D. F. Burow („Liquid Sulfur Dioxide“) in *Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Vol. 3 (Hrsg.: J. J. Lagowski), Academic Press, New York, **1970**.
- [2] N. Tokura, *Synthesis* **1971**, 639–645.
- [3] a) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1759–1770; b) T. Mukaiyama, M. Murakami, *Synthesis* **1987**, 1043–1054; c) E. W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1981**; d) W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1983**; e) I. Fleming in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, **1979**, S. 541; f) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1–22; g) D. Schinzer, *Synthesis* **1988**, 263–273; i) I. Fleming, J. Dunogues, R. Smithers, *Org. React. N. Y.* **1989**, 37, 57; j) R. Eaborn, W. Bott in *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Vol. 1, (Hrsg.: A. G. MacDiarmid), Marcel Dekker, New York, **1968**, Teil 1; k) I. Fleming in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 563–593.
- [4] a) T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 71–74; b) H. Sakurai, K. Sasaki, A. Hosomi, *ibid.* **1981**, 22, 745–748; c) T. Mukaiyama, H. Nagaoka, M. Murakami, M. Ohshima, *Chem. Lett.* **1985**, 977–980.
- [5] a) Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefeloxide*, Bd. 3, 8. Aufl., Springer, Berlin, **1980**, S. 95; b) M. Begtrup, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 974.
- [6] a) U. von der Brüggen, R. Lammers, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2920–2925; b) H. Mayr, J.-P. Dau-Schmidt, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 213–217.
- [7] a) J.-P. Dau-Schmidt, H. Mayr, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 205–212; b) H. Mayr, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 202–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 184–186; c) H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1159–1165.
- [8] a) H. Mayr, R. Pock, *Tetrahedron* **1986**, 42, 4211–4214; b) G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4954–4961.
- [9] H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 9, Interscience Publ., New York, **1968**.