

$[\text{PtCl}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)=\text{CH}-(p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)(\text{AsEt}_3)]$ (234.6) ebenfalls recht lang ($243.6 \pm 1.3(2)$ pm). Die SnCl -Bindungen in 1 sind mit $238.0 \pm 1.0(7)$ pm etwa ebenso lang wie die entsprechenden Bindungen der äquatorialen SnCl_3 -Liganden in 3 (237.2), aber länger als die SnCl -Bindungen in 4 (234.0).

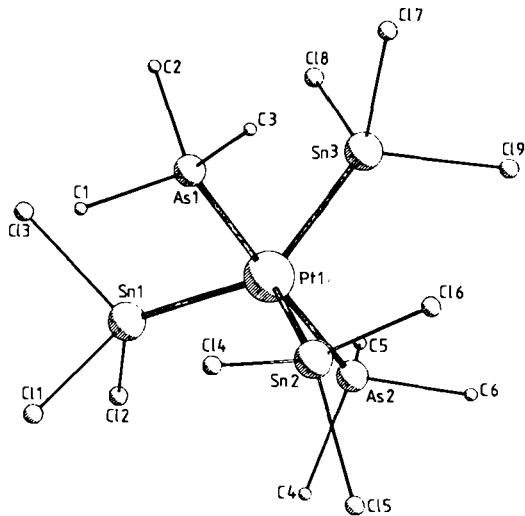


Fig. 1. Struktur des Anions 1 in Kristallen des PPN-Salzes von 1. Bindungs-längen [pm]: PtAs_1 244.5(2), PtAs_2 242.7(2), PtSn_1 261.2(1), PtSn_2 261.4(2), PtSn_3 257.9(1), SnCl $238.0 \pm 1.0(7)$ (Durchschnittswert). – Bindungswinkel [$^\circ$]: $\text{As}_1\text{Pt}\text{As}_2$ 177.7(6), $\text{Sn}_1\text{Pt}\text{Sn}_2$ 117.1(4), $\text{Sn}_1\text{Pt}\text{Sn}_3$ 122.9(4), $\text{Sn}_2\text{Pt}\text{Sn}_3$ 119.9(5), $\text{As}_1\text{Pt}\text{Sn}_1$ 88.6(1), $\text{As}_1\text{Pt}\text{Sn}_2$ 90.7(1), $\text{As}_1\text{Pt}\text{Sn}_3$ 88.4(1), $\text{As}_2\text{Pt}\text{Sn}_1$ 92.5(1), $\text{As}_2\text{Pt}\text{Sn}_2$ 90.6(1), $\text{As}_2\text{Pt}\text{Sn}_3$ 89.2(1).

Nach den langen PtSn - und PtAs -Bindungen in 1 und der kleinen Kopplungskonstante $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ im PEt_3 -Komplex wäre eine Dissoziation der Komplexe nicht unerwartet. Es ist wahrscheinlich, aber nicht sicher, daß ein SnCl_3^{\ominus} -Ligand die Koordinationssphäre von Pt verläßt, wobei die bekannten $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{L}_2]$ -Komplexe entstehen.

Eingegangen am 7. Oktober 1981 [Z 42]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 755–760

- [1] H. Itatani, J. C. Bailar Jr., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 11 (1972) 146.
- [4] P. S. Pregosin, S. N. Sze, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1848.
- [6] K. A. Ostoya Starzewski, P. S. Pregosin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 316.
- [10] J. H. Nelson, N. W. Alcock, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [11] A. B. Goel, S. Goel, O. Vanderveer, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L5.

Hydroxylierung acyclischer Alkane durch Sauerstoffatome $\text{O}^{(3)\text{P}}$ – ein Vergleich der Ozon- und $\text{O}^{(3)\text{P}}$ -Oxidation von Alkanen**

Von Elazar Zadok und Yehuda Mazur*

Die Ozon-Oxidation von Alkanen eignet sich zur Einführung von OH-Gruppen in tertiäre Positionen^[3]. Bei cyclischen Kohlenwasserstoffen ist die Methode erfolgreicher als bei acyclischen, bei denen durch Spaltung von C—C-Bindungen ein hoher Anteil an Ketonen entsteht^[6].

Als alternatives Oxidationsreagens benutzten wir Sauerstoffatome im Grundzustand ($\text{O}^{(3)\text{P}}$ -Atome), die durch

[*] Prof. Dr. Y. Mazur, E. Zadok
Department of Organic Chemistry, The Weizman Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde von der USA-Israel Binational Science Foundation, Jerusalem, unterstützt.

Niederdruck-Mikrowellenentladung aus einem CO_2/He -Gemisch in einem Strömungssystem erzeugt werden können^[2]. Damit gelang es uns kürzlich, Cyclohexanderivate in tertiäre Alkohole und Epoxide umzuwandeln^[1].

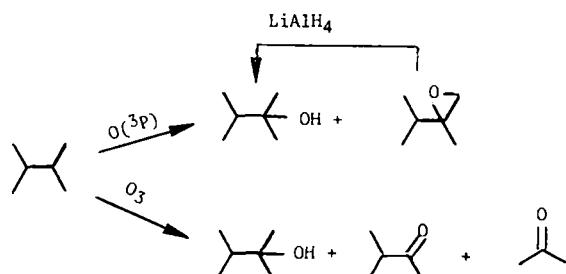
Wir haben nun mit dieser Methode fünf acyclische Kohlenwasserstoffe oxidiert; als Hauptprodukte entstanden in allen Fällen tertiäre Alkohole und Epoxide (Tabelle 2). Da die Reduktion der Epoxide mit LiAlH_4 die gleichen tertiären Alkohole ergibt, lassen sich diese durch Reduktion des Produktgemisches in guter Ausbeute erhalten. Der Anteil an durch C—C-Spaltung entstandenen Ketone ist wesentlich geringer als bei der Ozon-Oxidation (Tabelle 2).

Tabelle 2. Produktverteilung [%] bei der Reaktion von $\text{O}^{(3)\text{P}}$ mit acyclischen Kohlenwasserstoffen.

Substrat	tertiäre Alkohole [a]	sekundäre und primäre Alkohole sowie Ketone	Epoxide	Ketone (durch C—C-Spaltung) [b]
C_2H_6	64 (97)	2	34	— (65)
C_3H_8	55 (73)	21	20	4 (42)
C_4H_{10}	52 (75)	13	24	12 (50)
C_5H_{12}	45 (82)	15	40	— (57)
C_6H_{14}	51 (67)	32	17	— (77)

[a] In Klammern: relative Ausbeuten nach Reduktion des Produktgemisches mit LiAlH_4 . [b] In Klammern: relative Ausbeuten der Ketone aus C—C-Spaltungsreaktionen bei der Ozon-Oxidation.

2,3-Dimethylbutan z. B. wird von $\text{O}^{(3)\text{P}}$ bei -80°C unter Bildung von 64% 2,3-Dimethyl-2-butanol und 34% 1,2-Epoxy-2,3-dimethylbutan angegriffen; nach LiAlH_4 -Reduktion des Produktgemisches werden 97% des tertiären Alkohols erhalten (Schema 1). Aus 2,3-Dimethylbutan und O_3 entstehen nur 35% des tertiären Alkohols neben 37% Aceton und 28% 3-Methyl-2-butanon^[6].



Schema 1.

Zwar hydroxylieren sowohl $\text{O}^{(3)\text{P}}$ als auch O_3 gesättigte Kohlenwasserstoffe, doch nach unterschiedlichen Mechanismen. Die Ozon-Oxidation von Alkanen beginnt mit dem elektrophilen Angriff von O_3 an C—H-Bindungen, bei dem reversibel eine dipolare Zwischenstufe gebildet wird, aus der schließlich Alkohole (C—H-Spaltung) oder Ketone (C—C-Spaltung) entstehen. Sterische Effekte sind bei der Ozon-Oxidation wichtig und dafür verantwortlich, daß bei acyclischen Kohlenwasserstoffen nicht nur die C—H-, sondern auch die C—C-Bindung leicht angegriffen werden kann. Die $\text{O}^{(3)\text{P}}$ -Oxidation von Alkanen beginnt wahrscheinlich mit einer Wasserstoffabstraktion, wobei ein Radikalpaar entsteht^[11]. Kombination in einem Lösungsmittelkäfig ergibt Alkohole, Disproportionierung der Radikale Olefine, welche dann von O-Atomen epoxidiert werden. Diese Reaktion tritt dann ein, wenn das O-Atom

colinear mit der C—H-Bindung ist; sie wird durch sterische Effekte wenig beeinflußt^[10], und es wird nicht zwischen cyclischen und acyclischen Kohlenwasserstoffen unterschieden.

Eingegangen am 6. August 1981 [Z 43]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 606–615

- [1] E. Zadok, Y. Mazur, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [2] E. Zadok, D. Amar, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6369.
- [3] Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, T. H. Varkony, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2141.
- [6] D. Tal, E. Keinan, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 502.
- [10] P. Andersen, A. C. Lunz, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5842, 5851.

Aktiver Transport von Aminosäure-Anionen durch einen synthetischen Metallkomplex-Carrier

Von Hiroshi Tsukube*

Obwohl der Transport von Anionen von Aminosäuren, ATP und anderen Verbindungen durch Membranen biologisch wichtig ist, und obwohl man weiß, daß er auch für die Entwicklung von Trennverfahren von Bedeutung sein kann, sind nur wenige künstliche Carrier für den selektiven Transport derartiger anionischer Spezies bekannt^[3,4]. Wir berichten hier über Übergangsmetallkomplexe des makrocyclischen Polyamins 1,4,7,10-Tetrabenzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan(tbcyclen), die sich als Carrier für den selektiven aktiven Transport von Aminosäure-Anionen eignen^[6]. Von Vorteil ist, daß tbcyclen leicht hergestellt werden kann, daß seine Metallkomplexe Substrate koordinieren können, und daß die Benzylgruppen das Carrier-System hydrophobieren.

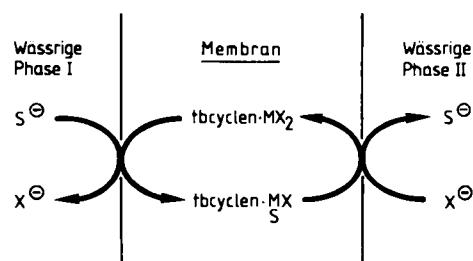


Fig. 1. Aktiver Transport von Aminosäure-Anionen (Substrat-Anion S^-) durch eine Membran (schematisch); M = Metall-Ion, X^- = Antiport-Anion, tbcyclen = 1,4,7,10-Tetrabenzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecan.

Einige Aminosäure-Anionen wurden mit diesen Metallkomplex-Carriern gegen einen Konzentrationsgradienten über einen Anionenaustausch-Mechanismus transportiert^[4] (Fig. 1, Tabelle 1). Selektivität und Effizienz des Transportsystems ließ sich über die Natur des Liganden sowie über die Art des Metallions und des „Antiport-Anions“ steuern:

- tbcyclen-CuCl₂ weist als Carrier eine andere Selektivität auf als die früher beschriebenen Kupferkomplexe und die lipophilen organischen Carrier^[4]. Dies deutet darauf hin, daß die Art der Koordination und die lipophilen Eigenschaften des Liganden das Transportverhalten wesentlich beeinflussen.
- tbcyclen-CuCl₂ und -CoCl₂ fördern den aktiven Trans-

port von Aminosäure-Anionen besser als der entsprechende NiCl₂-Komplex.

- Der Einfluß des Antiport-Anions zeigt sich darin, daß Cl⁻ effektiver ist als ClO₄⁻ oder SCN⁻.

Tabelle 1 (Auszug). Aktiver Transport von Aminosäure-Anionen unter Beteiligung von Metallkomplex-Carriern. Anfangskonzentrationen: Wässrige Phase I: 0.250 mmol Substrat in 5 mL 0.05 N NaOH. Wässrige Phase II: 0.250 mmol Substrat und 5.0 mmol KCl (Salz des Antiport-Anions) in 5 mL 0.05 N NaOH. Membran: 0.056 mmol Metallkomplex-Carrier in 12 mL CHCl₃.

Substrat	Anti-port-Anion	Substratverteilung im Gleichgewicht [mmol] [a]	Wässrige Phase I	Membran	Wässrige Phase II
<i>tbcyclen-CoCl₂-System</i>					
Bz-Gly	Cl ⁻	0.140	0.013	0.347	
<i>tbcyclen-NiCl₂-System</i>					
Bz-Gly	Cl ⁻	0.166	0.051	0.283	
<i>tbcyclen-CuCl₂-System</i>					
Bz-Gly	—	0.211	0.078	0.211	
Bz-Gly	Cl ⁻	0.144	0.026	0.330	
Bz-Gly	ClO ₄ ⁻	0.201	0.033	0.266	
Bz-Gly	SCN ⁻	0.226	0.014	0.260	
Bz-Ala	Cl ⁻	0.057	0.006	0.437	
Bz-Gly-Gly	Cl ⁻	0.161	0.004	0.335	
Bz-Glu	Cl ⁻	0.077	0	0.423	
Bz-Val	Cl ⁻	0.105	0.040	0.355	

[a] 24 h nach Beginn des Versuchs spektroskopisch bestimmt. Bz = Benzoyl.

Der hier diskutierte Metallkomplex-Carrier könnte als einfaches Modell für den biologischen Transport dienen; daneben ist er als Prototyp für ein System zur Trennung von Anionen durch Membranen zu betrachten.

Eingegangen am 29. Juni 1981 [Z 49]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 575–581

- [3] J. P. Behr, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6108.
- [4] K. Maruyama, H. Tsukube, T. Araki, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2001; *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [6] M. C. Styka, R. C. Smircak, E. L. Blinn, R. E. Desimore, J. V. Passariello, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 82, zit. Lit.

Elektrochemische Reduktion von [2.2]Paracyclophan

Von Rodolphe Jund, Paul Lemoine und Maurice Gross*

[2.2]Paracyclophan hat eine höhere Basizität als andere Cyclophane^[6], und sein Reduktionspotential $E_{1/2}$, das bisher nur indirekt bestimmt werden konnte (-3.05 ± 0.12 V vs. SCE), ist erwartungsgemäß negativer^[1]. Im System *N,N*-Dimethylformamid (DMF)/Tetrabutylammonium-perchlorat gelang es uns, $E_{1/2}$ bei 20 °C mit einer Quecksilber-Tropfelektrode direkt zu messen: $E_{1/2} = -3.00 \pm 0.05$ V vs. SCE. Versuche, das Reduktionspotential von Benzol unter den gleichen Bedingungen zu bestimmen, scheiterten selbst bei -35 °C. Die Reduktion des [2.2]Paracyclophans läßt sich auch cyclovoltammetrisch studieren. Während bei geringem Spannungsvorschub (5–20 V/s) kein anodischer Peak zu beobachten ist, gelingt dies bei einem Spannungsvorschub > 50 V/s (Fig. 2). Dies deutet darauf hin, daß die reduzierte Spezies sehr schnell zerfällt.

[*] Prof. Dr. M. Gross, Prof. Dr. P. Lemoine, Dr. R. Jund
Laboratoire d'Electrochimie et de la Chimie Physique du Corps Solide
E.R.A. au C.N.R.S. 468, Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[*] Dr. H. Tsukube

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Science
Okayama University, Okayama 700 (Japan)