

tenansicht des Hexamers in Abbildung 1 unten zeigt deutlicher die Besonderheiten dieser Struktur: Die sechs thp-Liganden werden durch eine *cis*-Verknüpfung benachbarter Guaninringe, wie sie auch bei der DNA-Komplexierung durch Pt^{II}-Komplexe beobachtet wird, sowie durch eine zusätzliche Pt-O-Bindung (zur Vervollständigung des Oktaeders am Pt^{IV}-Atom) so orientiert, daß sie in einer Schicht zwischen jeweils drei Me₃Pt-Gruppierungen zu liegen kommen.

Diese Art einer zusätzlichen Pt-O-Bindung neben den zu erwartenden Pt-N-Bindungen ist neu: Selbst in Fällen, wo dies für Pt^{IV}-Atome prinzipiell möglich wäre, z. B. in einem *trans*-[(NH₃)₂Pt^{IV}-1-methylcytosin]-Komplex^[15] wird ausschließlich Chelatbildung über Stickstoffatome beobachtet; dieses Problem ist ausführlich diskutiert worden^[16]. Chelatkomplexe von Titanocen mit Xanthin^[17] und Theophyllin^[18] zeigen für Xanthin die Besonderheit zweier N,O-koordinierter sowie einer N,Cl-koordinierten Titanocengruppe, während für Theophyllin nur ein 1:1-Komplex mit Titanocen (N7-O6-Koordination) gebildet wird.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.5 g (0.086 mmol) [Me₃Pt(H₂O)₃]₂SO₄ in 20 mL Wasser werden 20 mL einer wäßrigen Lösung von 0.38 g (0.17 mmol) Theophyllin-Kaliumsalz bei Raumtemperatur zugetropft, die Lösung 5 h unter Rückfluß gekocht und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet und der feste, weiße Rückstand aus wasserfreiem Acetonitril umkristallisiert. Man erhält weiße Kristalle, Fp > 215°C (Zers.). Ausbeute: ca. 50%. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde eine kleine Probe aus wasserfreiem CHCl₃ umkristallisiert.

Eingegangen am 15. Februar,
veränderte Fassung am 27. Mai 1988 [Z 2619]

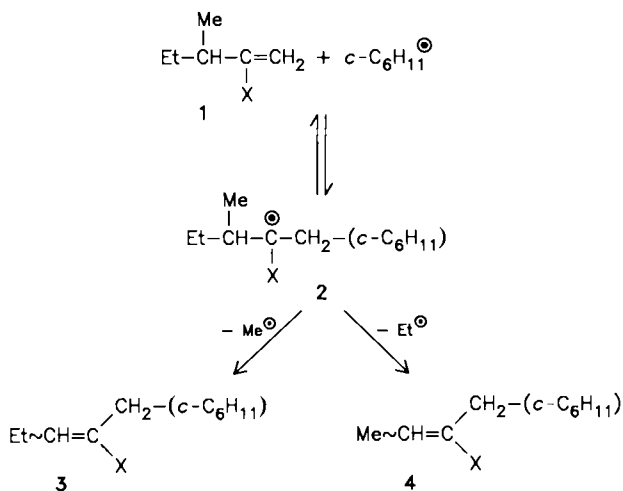
- [1] G. W. Adamson, J. C. Bart, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2616.
- [2] A. G. Swallow, M. R. Truter, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 252 (1960) 205.
- [3] A. C. Hazell, M. R. Truter, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 252 (1960) 218.
- [4] R. E. Rundle, J. D. Sturdivant, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 1561.
- [5] R. N. Hargreaves, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. A* 1971, 90.
- [6] W. Massa, G. Baum, B. S. Seo, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* (1988), im Druck.
- [7] G. Donnay, L. B. Coleman, N. G. Kriehoff, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. Sect. B* 24 (1968) 287.
- [8] R. Allmann, D. Kucharczyk, *Z. Kristallogr.* 165 (1983) 227.
- [9] M. Atam, U. Müller, *J. Organomet. Chem.* 71 (1974) 435.
- [10] B. Vance, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 441.
- [11] H. S. Preston, J. C. Mills, C. H. L. Kennard, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 447.
- [12] G. Smith, C. H. Kennard, T. C. Mak, *J. Organomet. Chem.* 290 (1985) C7.
- [13] H. Herdtweck, B. S. Seo, H. Donath, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* (1988), im Druck.
- [14] N. H. Agnew, T. G. Appleton, J. R. Hall, G. F. Kilmister, I. J. McMahon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 324.
- [15] R. Beyerle-Pfärr, H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1510.
- [16] J. Reedijk, A. M. J. Fichtinger-Schepman, A. T. van Oosterom, P. van de Putte, *Struct. Bonding Berlin* 67 (1987) 53.
- [17] A. L. Beauchamp, F. Belanger-Gariepy, A. Mardhy, D. Cozak, *Inorg. Chim. Acta* 124 (1986) L23.
- [18] D. Cozak, A. Mardhy, M. J. Olivier, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2600.
- [19] Kristallstrukturbestimmung von C₁₀H₁₆N₄O₂Pt·2CHCl₃: Raumgruppe R₃, a = 2220.7(8), c = 2231.4(9) pm, Z = 18; 1322 unabhängige Reflexe mit F₀ > 5σ wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit MoKα-Strahlung bei 163 K vermessen; keine Absorptionskorrektur (μ = 70.9 cm⁻¹). Ohne Einbeziehung der H-Atome ergaben sich bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für Pt und Cl (136 Parameter) die Zuverlässigkeitsfaktoren R = 0.054 und R_w = 0.049 (w = 1/σ²(F₀)). Die beiden CHCl₃-Moleküle wiesen trotz der niedrigen Meßtemperatur zum Teil sehr hohe anisotrope Temperaturfaktoren auf, was auf Fehlordnung hinweist, durch die das Ergebnis der Verfeinerung etwas beeinflußt sein dürfte. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 187, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Einfluß polarer und sterischer Effekte auf die Selektivität der β-Spaltung von Alkyl-Radikalen**

Von Kurt Klenke, Jürgen O. Metzger* und Stefan Lübben

Die β-Spaltung von Radikalen spielt eine wichtige Rolle im komplexen Reaktionsgeschehen der Pyrolyse, Verbrennung und Photooxidation sowie beim thermischen Polymerabbau^[1] und zunehmend auch in präparativ nützlichen Reaktionen^[2]. Die Selektivität der β-Spaltung wurde wenig studiert. Wir haben nun Experimente zum Nachweis polarer und sterischer Effekte bei der β-Spaltung von Alkyl-Radikalen durchgeführt.

Durch Addition von Cyclohexyl-Radikalen (c-C₆H₁₁•) an die Alkene 1 wurden die Radikale 2 erzeugt. Diese fragmentieren in einer intramolekularen Konkurrenzreaktion zu den Produkten 3 und 4 unter Abspaltung von Methyl- bzw. Ethyl-Radikalen^[3]. Durch Variation des Substituenten X am Radikalkohlenstoffatom kann der polare Effekt von X auf die Selektivität der Radikalspaltung untersucht werden^[5]. Die Produkte 3 und 4 werden jeweils als (*E*)- und (*Z*)-Isomer gebildet, so daß auch der polare Effekt von X auf die Stereoselektivität deutlich wird.



a, X = COOMe; b, X = Ph; c, X = *p*-MeO-C₆H₄;
d, X = *p*-Cl-C₆H₄

Die Ergebnisse (Tabelle 1) sind in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Das Benzyl-Radikal 2b fragmentiert langsamer als das Methoxycarbonylalkyl-Radikal 2a, da 2b

Tabelle 1. β-Spaltung der Radikale 2 zu den Produkten 3 und 4 bei 350°C [3].

2	Ausb. [a] [Mol-%]	[4]/[3] [b]	[(<i>E</i>)-4]/[(<i>Z</i>)-4]	Δ <i>E</i> _s [c] [kJ/mol]	<i>A</i> ₄ / <i>A</i> ₃ [c]
a	14.7	17.8 (1.25)	3	-18.2 ± 2	0.6 ± 0.2
b	6.0	7.3 (0.86)	2.5	-4.5 ± 0.5	3.0 ± 0.3
c	7.4	8.9 (0.95)	2.3	-8.4 ± 0.6	1.6 ± 0.2
d	9.0	9.4 (0.97)	2.3	-7.2 ± 0.8	2.4 ± 0.5

[a] Summe der β-Spaltungsprodukte 3 und 4 bezogen auf eingesetztes Alken 1. [b] In Klammern: Selektivität *S* = log([4]/[3]). [c] Δ*E*_s = *E*_s(4) - *E*_s(3); 300–450°C.

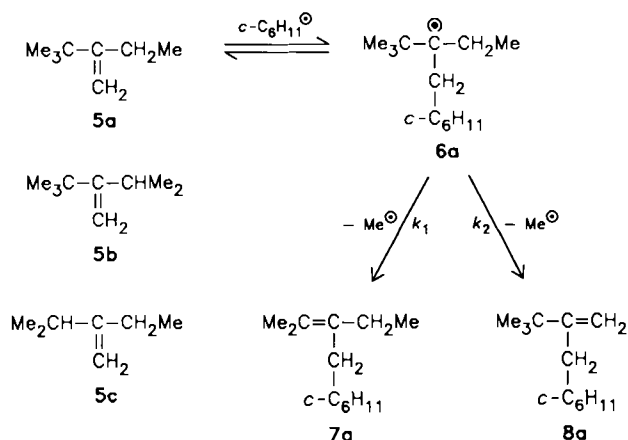
[*] Priv.-Doz. Dr. J. O. Metzger, Dr. K. Klenke,
Dipl.-Chem. S. Lübben
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

um ca. 15 kJ/mol stabiler als **2a** ist^[6]. Die Selektivität der Spaltung des reaktiveren Radikals **2a** ist aber deutlich größer. Auch die Stereoselektivität ist größer. Diese Umkehrung des Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips läßt sich in Analogie zur radikalischen Addition an Alkene durch den polaren Effekt der austretenden Radikale und des Substituenten X im Alkyl-Radikal **2** erklären^[7]. Durch den elektronenziehenden Substituenten X = COOMe wird die Abspaltung des nucleophileren Ethyl- im Vergleich zum Methyl-Radikal beschleunigt. Besonders deutlich wird dieser polare Effekt bei Betrachtung der Differenz der Aktivierungsenergien, die für die Fragmentierung von **2a** zu **3a** und **4a** ca. 18 kJ/mol beträgt. Die Differenz der Stabilität der Produkte beträgt lediglich ca. 8 kJ/mol^[8]. Der polare Effekt der Methoxycarbonylgruppe beträgt damit etwa 10 kJ/mol bezüglich der beiden betrachteten Austrittsgruppen und erhöht die Selektivität. Umgekehrt ist es bei dem nucleophilen Radikal **2b**, das die elektronenreicheren Alkene **3b** und **4b** gibt. Die Abspaltung nucleophiler Radikale wird um so mehr erschwert, je nucleophiler sie sind. Die Abspaltung des Ethyl- wird stärker verlangsamt als die des Methyl-Radikals. Die Differenz der Aktivierungsenergien von 4.5 kJ/mol macht den polaren Effekt wieder besonders deutlich. Die Übergangszustände liegen ca. 3.5 kJ/mol näher zusammen als die Grundzustände der gebildeten Produkte. Der polare Effekt der Phenylgruppe vermindert in diesem Fall die Selektivität der β -Spaltung.

Geringere aber signifikante Effekte sind beim Vergleich der Fragmentierung der Radikale **2b**, **2c** und **2d** festzustellen (Tabelle 1). Der Elektronenzug von Chlor in **2d** erhöht die Reaktivität und die Selektivität im Vergleich zu **2b**. Bemerkenswert ist, daß die *p*-Methoxygruppe in **2c** offensichtlich nur durch ihren $-I$ -Effekt wirkt. Die Selektivität der Ethyl/Methyl-Abspaltung wird im Vergleich zu **2b** signifikant erhöht. Das ist nur verständlich, wenn die *p*-Methoxygruppe einen elektronenziehenden Effekt ausübt.

Durch die Addition von Cyclohexyl-Radikalen an die Alkene **5** wurden die Radikale **6** erhalten. Diese fragmentieren in einer Konkurrenzreaktion zu den Produkten **7** und **8** sowie zu einem Methyl-Radikal^[9]. Aus dem Verhältnis **7**:**8** kann der relative Effekt der Substituenten am Kohlenstoffatom, an dem die C-C-Bindung gespalten wird, auf die Abspaltung des Methyl-Radikals bestimmt werden.



Die Fragmentierung ist bemerkenswert selektiv (Tabelle 2): Das thermodynamisch stabilere Alken **7** wird bei 400°C in nur geringem Überschuß gebildet. Normiert auf die Zahl der absplittbaren Methylgruppen wird das Methyl-Radikal sogar bevorzugt von der niedriger substituier-

ten Alkylgruppe zum thermodynamisch instabileren Alken **8** abgespalten.

Tabelle 2. Selektivität der β -Spaltung der Radikale **6** bei 400°C.

6	[7] [Mol-%]	[8] [Mol-%]	$[k_2/k_1]_{\text{norm}}$ [a]	S [b]
a	57	43	2.3	0.36
b	52	48 [c]	1.4	0.15
c	62 [c]	38	1.2	0.08

[a] Relative Geschwindigkeit normiert auf eine Methylgruppe. [b] $S = \lg k_2/k_1$. [c] (*E*)- und (*Z*)-Produkte.

Auf den ersten Blick ist dieses Ergebnis überraschend. Man könnte erwarten, daß mit hoher Selektivität das stabilere Alken gebildet wird^[10] und daß die Abspaltung des Methyl-Radikals bevorzugt von der höher substituierten Alkylgruppe erfolgt. Das Ergebnis wird verständlich, wenn die β -Spaltung von der Seite der Addition betrachtet wird (Abb. 1). Substituenten am angegriffenen C-Atom behindern durch ihren sterischen Effekt die Addition^[7,12]. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Addition des Methyl-Radikals an das Alken **7** wird durch die größere Zahl an Methylgruppen am angegriffenen C-Atom im Vergleich zum Alken **8** angehoben. Das bedeutet, daß auch der Übergangszustand der β -Spaltung entsprechend angehoben und die Reaktion verlangsamt wird^[13].

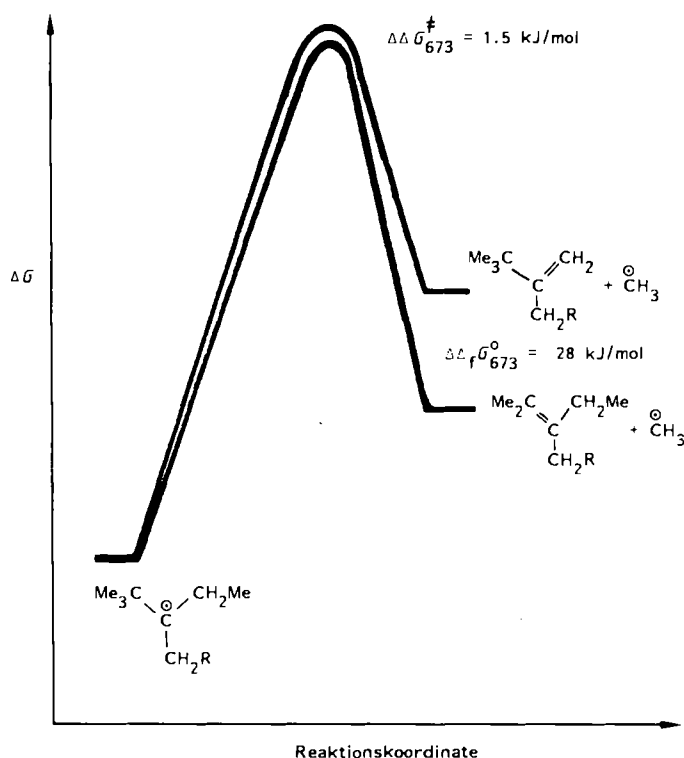


Abb. 1. Reaktionskoordinate der β -Spaltung von Radikal **6a**.

Der sterische Substituenteneffekt bei β -Spaltungen sollte auch bei α -Spaltungen eine wichtige Rolle spielen. Hinweise darauf gibt es beispielsweise bei S_H -Reaktionen an Alkylzinn^[14] und -bor-Verbindungen^[15]. Unsere Ergebnisse zeigen, daß es notwendig ist, bei der Betrachtung der Selektivität der β -Spaltung neben den im allgemeinen dominierenden Einflüssen der Produktstabilität^[1] auch polare und sterische Effekte zu berücksichtigen.

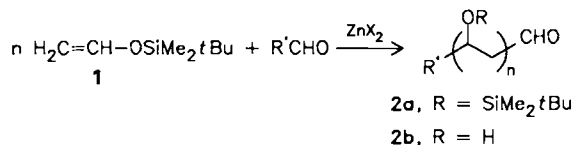
Eingegangen am 2. März,
veränderte Fassung am 10. Juni 1988 [Z 2645/2646]

- [1] a) E. S. Huyser: *Free Radical Chain Reactions*, Wiley, New York 1970, S. 211; J. A. Kerr, A. C. Lloyd, *Q. Rev. London* 22 (1968) 549.
- [2] M. Ramaiah, *Tetrahedron* 43 (1987) 3541.
- [3] 0.03 mol/L des Alkens 2 in Cyclohexan wurden bei 300–450°C und 200 bar 2 min in einem Hochdruck/Hochtemperatur-Strömungsreaktor umgesetzt [4]. Die Radikalkette wird durch molekülinduzierte Homolyse gestartet [4b]. Die Produktlösungen wurden kapillargaschromatographisch analysiert. Die Produkte wurden durch unabhängige Synthese und/oder GC/MS identifiziert.
- [4] a) P. Köll, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 754; b) J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 488.
- [5] Ein sterischer Effekt auf die β -Spaltung kann in diesem System weitgehend ausgeschlossen werden, da die sterische Wechselwirkung eines Methyl-Radikals mit einem Ethylsubstituenten, derjenigen eines Ethyl-Radikals mit einem Methylsubstituenten gleichen sollte.
- [6] C. Rüchardt: *Die Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, das Rückgrat der Organischen Chemie, und ihre Grenzen*, Springer, Berlin 1984, S. 67.
- [7] B. Giese, *Angew. Chem.* 95 (1983) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 753.
- [8] a) $\Delta\Delta H_f^\circ(3-4) \approx -20$ kJ/mol [11]; $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{Me}^\circ - \text{Et}^\circ) = 28$ kJ/mol [8b]; b) J. J. Russell, J. A. Seetula, D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3092.
- [9] 0.01 mol/L des Alkens 5 in Cyclohexan wurden bei 350–450°C und 200 bar 20 min wie unter [3] beschrieben umgesetzt. Der Umsatz betrug maximal 4 Mol-%.
- [10] Für die Betrachtung der Stabilität der Alkene 7 und 8 wurden als Modelle Alkene betrachtet, in denen die $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ - durch die CH_3 -Gruppe ersetzt ist. Die thermochemischen Daten dieser Alkene sind in [11] tabelliert, z. B.: $\Delta\Delta G_{\text{soo}}^\circ = 28$ kJ/mol für 2,3,3-Trimethyl-1-buten und 2,3-Dimethyl-2-penten.
- [11] R. A. Alberty, C. A. Gehrig, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985) 803.
- [12] J. M. Tedder, *Angew. Chem.* 94 (1982) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 401.
- [13] Polare Effekte spielen im gewählten System nur eine geringe Rolle. So wird die Geschwindigkeit der Addition von Methyl-Radikalen an Alkene durch den polaren Effekt von Methylsubstituenten nur wenig beeinflusst [12].
- [14] A. G. Davies, B. Muggleton, B. P. Roberts, M.-W. Tse, J. N. Winter, *J. Organomet. Chem.* 118 (1976) 289.
- [15] P. J. Baker, J. N. Winter in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 2, Wiley, Chichester 1985, S. 190.

Synthese von oligomeren und polymeren Monosacchariden durch Aldol-Gruppentransfer-Polymerisation**

Von *Günter Wulff**, *Paul Birnbrich* und *Achim Hansen*

Nach der Gruppentransfer-Polymerisation von Acrylaten^[1,2] wurde vor kurzem eine Aldol-Gruppentransfer-Polymerisation (Aldol-GTP) durch Umsetzung von Trialkylsilylvinylethern **1** mit Aldehyden unter Katalyse von Lewis-Säuren beschrieben^[3]. Man erhält auf diese Weise nach Abspaltung der Silylgruppe oligomere oder polymere Polyvinylalkohole **2b**.

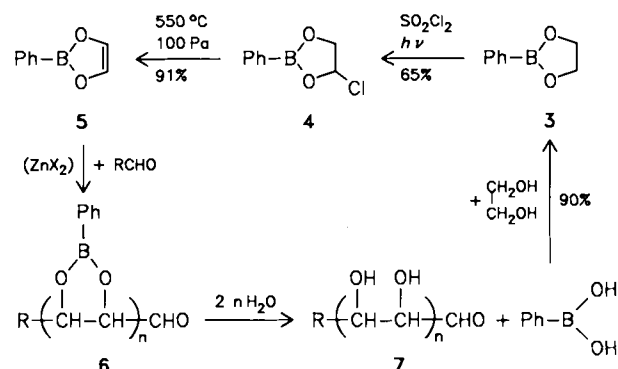


Es ist uns nun gelungen, das Endiolat 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborol **5** durch Aldol-GTP in oligomere und polymere Monosaccharide zu überführen (siehe auch^[2a], S. 74). Das Dioxaborol **5** wurde ursprünglich über ein Anthracen-Addukt durch Retro-Diels-Alder-Reaktion hergestellt^[4,5]. Es kann einfacher aus dem 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborolan **3**

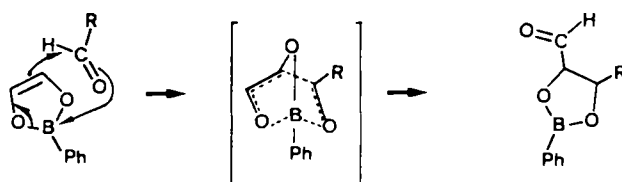
[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. P. Birnbrich, Dr. A. Hansen
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

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

(aus Phenylboronsäure und Ethylenglykol) durch Photochlorierung mit Sulfurylchlorid zum Monochloriderivat **4** und nachfolgende thermische HCl-Abspaltung zu **5** erhalten werden. Das so hergestellte Dioxaborol **5** enthält Spuren von HCl, was aber für die Aldol-GTP günstig ist, da sie die Reaktion katalysieren, jedoch keine kationische Polymerisation von **5** auslösen.



Der Heterocyclus **5** reagiert mit einem Aldehyd in einer Aldolreaktion zunächst zum Mono- und Diadditionsprodukt, die beide isoliert werden können^[4,5]. Die jeweils entstehenden Addukte enthalten wieder eine reaktive Aldehydgruppe, so daß mit **5** im Überschuß ohne Zusatz eines Katalysators direkt oligomere und polymere Produkte **6** entstehen können^[6]. **5** reagiert mit Aldehyden sehr viel schneller als der Silylenolether **1**. Die Beschleunigung kann auf eine Beteiligung des Boratoms im Übergangszustand der Reaktion zurückgeführt werden (siehe Schema 1). Durch Zusatz von Zinkhalogeniden kann die Reaktion stark beschleunigt werden.



Schema 1.

Die terminale Aldehydgruppe in den Polymeren 6 und 7 steht im Gleichgewicht mit pyranoiden und furanoiden Halbacetalen, wie dies bereits an den Diadditionsprodukten nachgewiesen wurde^[4,5]. Sie kann jedoch als Aldehyd reagieren, z. B. durch Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum entsprechenden Hydrazon. Außerdem läßt sich die Polymerisation auch noch nach Stunden durch Zusatz von neuem Monomer weiterführen, wobei sich unter Verbrauch des Monomers ein höhermolekulares Polymer mit monomodaler Molekulargewichtsverteilung bildet; entsprechend der Definition von *M. Szwarc* et al.^[7] handelt es sich also um eine lebende Polymerisation.

Erste Untersuchungen über die Konstitution der Polymere deuten auf Austauschprozesse in den Boronsäurehaltigen Polymeren **6** hin. Die fünfgliedrigen 1,3,2-Dioxaborolan-Strukturen gehen zum Teil in die sechsgliedrigen 1,3,2-Dioxaborinanstrukturen über, wie dies bereits von R. Köster et al.^[8] für Ethylboronsäureester der Zuckeralkohole festgestellt wurde. Die Kette dürfte in Analogie zu den Ergebnissen im niedermolekularen Bereich^[5] in den deblockierten Polymeren **7** ganz überwiegend isotaktische und heterotaktische Triaden enthalten, in den Polyvinylalkoholen **2** handelte es sich dagegen um statistische Anordnungen.