

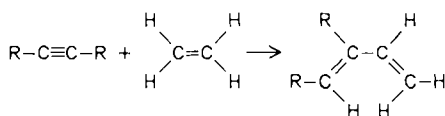
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Jahrgang eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Säurekatalysierte Alkin/Alken-Kupplung an Re^{III} -Zentren**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Roland A. Fischer und Eberhardt Herdtweck

Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

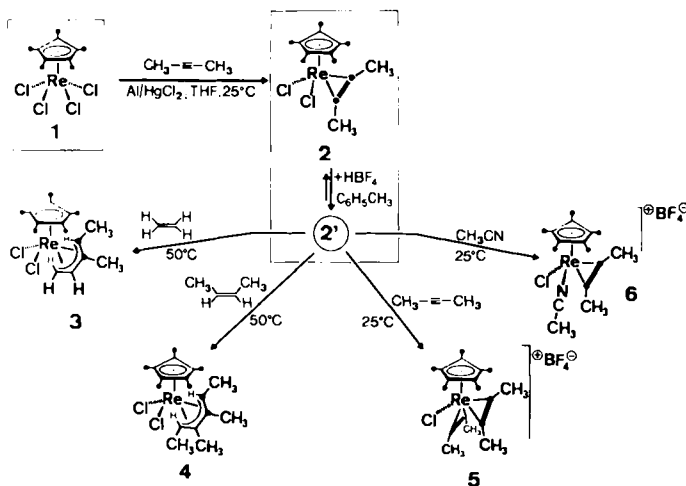
Während die Oligomerisierungen von Ethylen und Acetylen Musterbeispiele für die Wirksamkeit übergangsmetallorganischer Katalysatoren in der chemischen Technik bieten^[1], hat die CC-Verknüpfung von Alkenen und Alkinen in stöchiometrischen oder katalytischen Cocyclisierungen lediglich in der präparativen Organischen Chemie Bedeutung^[2]. Die Mehrzahl der bisher bekannten Kupplungsreaktionen dieser Verbindungsklassen an Metallzentren ergibt vorzugsweise Metallacyclopentene, selten aber 1,3-Diene^[3]. Wir berichten hier über ein metallorganisches Modellsystem für die Aufbaureaktion nach Schema 1, das zugleich Reaktivitätsunterschiede zwischen formelanalogen $\text{d}^2\text{-Ta}^{\text{III}}$ - und $\text{d}^4\text{-Re}^{\text{III}}$ -Komplexen aufzeigt.



Schema 1.

Ausgehend vom Organorhenium(v)-Komplex **1** sind nach Schema 2 auf reduktivem Wege π -Alkin-Derivate zugänglich, z. B. der 2-Butin-Komplex **2**^[4]. Wie seine Ta^{III} -Analoga $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\eta^2\text{-RCCR})\text{Cl}_2]$ erweist sich **2** gegenüber Ethylen oder Alkin im Überschuß selbst unter drastischen Bedingungen als inert. Allein der Ta^{III} -Kom-

plex von unsubstituiertem Acetylen, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\eta^2\text{-HCCH})\text{Cl}_2]$, nimmt in Toluol-Lösung, allerdings erst bei 80°C , Ethylen auf und bildet dabei das entsprechende Metallacyclopenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{Cl}_2]$ ^[5].



Schema 2.

Versetzt man die hellgelbe Lösung von **2** in Toluol jedoch mit einer *katalytischen* Menge Tetrafluoroborsäure und leitet dann Ethylen ein, so erfolgt in Minutenfrist ein Farbumschlag nach weinrot. Chromatographische Aufarbeitung des Rohproduktes liefert in ca. 80% Ausbeute die rote, luftstabile Verbindung **3**, deren analytische und spektroskopische Daten für einen Re^{III} -Komplex des (*E*)-3-Methyl-1,3-pentadiens sprechen^[6]. Offensichtlich entsteht der methylsubstituierte Butadien-Ligand aus Ethylen und dem metallfixierten 2-Butin von **2** durch CC-Verknüpfung un-

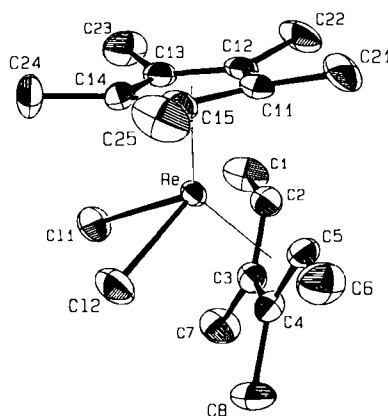


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP) des 3,4-Dimethyl-2,4-hexadien-Komplexes **4** im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Re-C11 244.1(1), Re-C12 243.8(1), Re-C2 222.0(3), Re-C3 236.4(3), Re-C4 235.5(3), Re-C5 222.1(3), C2-C3 143.8(4), C3-C4 139.6(4), C4-C5 144.0(4); C11-Re-C12 79.8(3). Der Diederwinkel zwischen den Ebenen Re-C2-C5 und C1-C8 beträgt $95.8(1)^\circ$. — Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52936, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, R. A. Fischer, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 56. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. — 55. Mitteilung: J. K. Felixberger, J. G. Kuchler, E. Herdtweck, R. A. Paciello, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 946.

ter H-Wanderung. **3** läßt sich auch durch reduktive Enthalo-genierung der Re^{V} -Verbindung **1** mit HgCl_2 -aktiviertem Al-Griß in Gegenwart von *cis/trans*-3-Methyl-1,3-pentadien darstellen. Obwohl für **3** ein Konstitutionsbeweis durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geführt werden konnte, wurde aufgrund einer Fehlordnung des chiralen Moleküls im Kristall das analoge symmetrische Derivat **4** synthetisiert und strukturchemisch charakterisiert (Abb. 1)^[6, 7].

Die C-Atome C2 – C5 des 1,3-Dien-Liganden liegen, wie auch deren Methylsubstituenten, in einer Ebene; die Abstände voneinander sind bei einem Mittelwert von 142.5(4) pm nahezu gleich. C2 und C5 sind mit 220.0(3) pm bzw. 222.1(3) pm wesentlich metallnäher als C3 und C4 (236.4(3) bzw. 235.5(3) pm). **4** ist nicht als Metalla-3-cyclopenten zu beschreiben; die Verbindung entspricht eher einem η^4 -*s-cis*-1,3-Dien-Komplex^[8]. Die unterschiedlichen Re-C-Abstände, die zu einer unsymmetrischen Dien-Koordination führen, sind wohl eine Folge sterischer Wechselwirkungen des Butadien-Liganden mit dem $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2]$ -Fragment. So ist auch die Bevorzugung der supin-Stellung („Dien in Rückenlage“) des Liganden gegenüber der pron-Anordnung („Dien in Bauchlage“)^[8] zu erklären. Ferner beobachtet man in Lösung NMR-spektroskopisch keine Konformationslabilität^[8]. Die Selektivität, mit der ausschließlich (*E,E*)-3,4-Dimethyl-2,4-hexadien am Re^{III} -Zentrum formiert wird, ist sicherlich auch durch den sterischen Anspruch des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden bedingt, der für die Vorzugsposition der Methylgruppen an den Atomen C2 und C5 bestimmend sein sollte.

Setzt man statt Ethylen ein unsymmetrisches Olefin wie Propen als Reaktionspartner ein, so resultiert erwartungsgemäß ein ca. 1:1-Gemisch zweier Positionsisomere, wobei die aus dem Propen-Molekül stammende CH_3 -Gruppe entweder an C4 oder an C5 erscheint.

In Gegenwart äquimolarer Säuremengen läßt sich **2** auch mit Alkinen oder Nitrilen bei Raumtemperatur in Toluol-Lösung umsetzen. CC-Kupplungsprodukte zu Metalla-cyclopentadien-Derivaten entstehen dabei allerdings nicht. Vielmehr erhält man nach Schema 2 quantitativ die Komplexsalze **5** bzw. **6**, deren Bildung ohne Säurezusatz ausbleibt. Wird **2** in einem Konkurrenzexperiment 2-Butin und Ethylen in Gegenwart von Säurespuren angeboten, so unterbleibt die Bildung des 1,3-Dien-Komplexes. Vielmehr erhält man neben unverändertem **2** auch etwas **5**, dessen Menge der zugesetzten Säure entspricht.

Für die Wirkung der aktivierenden Säure erscheint die Annahme einer Protonierung des Alkin-Komplexes **2** sinnvoll. Ein neueres Beispiel hierfür bietet die Protonierung des Rh^{I} -Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^2\text{-RCCR})\text{-(PiPr}_3)]$; dabei resultieren durch Wanderung eines Protons vom Metallatom auf den Alkin-Liganden σ -Vinyl-Zwischenstufen, die weiteren Reaktionen zugänglich sind^[9]. Bei Einwirkung von Mineralsäuren auf **2** konnten jedoch NMR-spektroskopisch weder Hinweise für ein metallständiges H-Atom noch solche auf Vinyl-Liganden erhalten werden.

Obwohl die Mechanismen der in Schema 2 zusammengefaßten Reaktionen in einzelnen ungeklärt sind und insbesondere die reaktive Zwischenstufe **2'** noch nicht identifiziert ist, darf der *intramolekulare* Charakter der Butadien-Bildung aus freiem Olefin und metallfixiertem Acetylen als gesichert gelten. Markierungsexperimente ergaben beispielsweise, daß beim Einsatz deuterierter Säuren in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ kein Deuterium in die 1,3-Dien-Komplexe eingebaut wird. Erwartungsgemäß reagieren vollsubstituierte Olefine, z. B. 2,3-Dimethyl-2-buten, nicht mit **2**, während

das um eine Methylgruppe ärmere 2-Methyl-2-buten zu Komplexen des Typs **3** bzw. **4** führt. Daraus kann abgeleitet werden, daß die H-Wanderung unter Bildung der 1,3-Dien-Systeme möglicherweise die Triebkraft der beschriebenen Kupplungsreaktion liefert^[3]. Da im Fall von Acetonitril und 2-Butin als Reaktionspartner von **2** eine solche H-Wanderung nicht möglich ist, erklärt sich auch der andersartige Reaktionsverlauf zu **5** bzw. **6**.

Arbeitsvorschriften

4: 200 mg (0.5 mmol) **2** werden in 50 mL Toluol gelöst und auf 50°C erwärmt. Nach Zugabe einer katalytischen Menge HBF_4 in Diethylether leitet man in kräftigem Strom trockenes *cis*-2-Buten durch die hellgelbe Lösung. Binnen 5 min erfolgt ein Farbumschlag nach weinrot. Nach ca. 15 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den roten Rückstand chromatographiert man bei 15°C an einer mit silanisiertem Kieselgel/*n*-Hexan beschickten Säule (30 cm \times 1 cm). Mit *n*-Hexan/Methylenchlorid (10:3) eluiert man **4** als rote Zone. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Methylenchlorid (1:1) erhält man 190 mg (75%) analysenreines **4** als rote, dünne, durchscheinende Kristallplättchen. Zers. 226°C. **3** ist analog aus Ethylen und **2** darstellbar.

5: 200 mg (0.5 mmol) **2** werden in 50 mL Toluol gelöst und mit 0.1 mL 2-Butin versetzt. Unter intensivem Rühren gibt man bei Raumtemp. 0.1 mL HBF_4 -Lösung in Diethylether zu ($c=7.2$ mmol/mL). Sofort scheiden sich gelbe Tröpfchen ab. Man rührt noch 30 min und entfernt dann alles Flüchtige im Vakuum. Der Rückstand wird wiederholt mit Diethylether gewaschen und mehrmals aus *n*-Hexan/Methylenchlorid (1:2) umkristallisiert. Ausb. 235 mg (85%) analysenreines **5** als orangefarbene Nadeln. Zers. 188°C.

Eingegangen am 22. Februar 1988 [Z 2630]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

2: 103794-22-5 / **3:** 117184-98-2 / **4:** 117184-99-3 / **5:** 117201-69-1 / **6:** 117185-01-0.

- [1] a) Neuere Zusammenfassung: G. Wilke, *Angew. Chem.* 100 (1988) 190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185; b) S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 246; c) M. J. Winter in F. D. Hartley (Hrsg.): *Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 3, Wiley, New York 1985, S. 259; d) A. Yamamoto: *Organotransition Metal Chemistry - Fundamental Concepts and Applications*, Wiley, New York 1986; e) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2nd Ed., University Science Books, Mill Valley, CA (USA) 1987.
- [2] Neuere Beispiele: a) S. L. Buchwald, B. T. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2544; b) E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, *ibid.* 107 (1985) 2568; c) K. Tamao, K. Kobayashi, Y. Ito, *ibid.* 110 (1988) 1286; d) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 523.
- [3] a) B. M. Trost, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5268; b) B. M. Trost, M. Lautens, *ibid.* 107 (1985) 1781; c) S. R. Allen, M. Green, G. Moran, A. G. Orpen, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 441.
- [4] W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) C1. — Übersicht: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1297.
- [5] G. Smith, R. R. Schrock, M. R. Churchill, W. J. Youngs, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 387.
- [6] *Spektroskopische Daten:* **3:** IR (Auszug): $\tilde{\nu}=2960, 2955, 2923, 1491, 1459, 1375, 1103, 1032, 340\text{ cm}^{-1}$; EI-MS (70 eV): m/z 474 (M^+ bzgl. ^{187}Re , ^{35}Cl , 8%), 392 ($[M^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}]$, 49), 356 ($[M^+ - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{Cl}]$, 100); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta=5.77$ (td, 1 H, $^4J_{\text{trans}}(\text{H,H})=1.2, ^3J_{\text{trans}}(\text{H,H})=7.5, ^3J_{\text{trans}}(\text{H,H})=7.2$ Hz; $=\text{C-H}$), 3.57 (dd, 1 H, $^2J(\text{H,H})=1.4, ^3J(\text{H,H})=7.5$ Hz; $=\text{CH}_2$), 2.26 (s, 3 H; $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.87 (q, 1 H, $^3J(\text{H,H})=6.1, ^4J_{\text{trans}}(\text{H,H})=1.2$ Hz; $=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$), 1.73 (s, 15 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.40 (d, 1 H, $^3J_{\text{trans}}(\text{H,H})=7.2, ^2J(\text{H,H})=1.4$ Hz; $=\text{CH}_2$), 1.34 (d, 3 H, $^3J(\text{H,H})=6.1$ Hz; $=\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (98.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta=135.8$ (s; $=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH=}$), 120.7 (d, $^1J(\text{C,H})=173$ Hz; $=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH=}$), 98.9 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 50.7 (d, $^1J(\text{C,H})=163$ Hz; $=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$), 45.6 (t, $^1J(\text{C,H})=157$ Hz; $=\text{CH}_2$), 19.5 (q, $^1J(\text{C,H})=129$ Hz; $\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 13.5 (q, $^1J(\text{C,H})=127$ Hz; $\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 9.8 (q, $^1J(\text{C,H})=129$ Hz; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).
- 4:** IR (Auszug): $\tilde{\nu}=2998, 2969, 2946, 2920, 2869, 1493, 1482, 1381, 1357, 1046, 1025, 340\text{ cm}^{-1}$; EI-MS (70 eV): m/z 502 (M^+ bzgl. ^{187}Re , ^{35}Cl , 17%), 392 ($[M^+ - \text{C}_6\text{H}_{14}]$, 56), 356 ($[M^+ - \text{C}_6\text{H}_{14} - \text{Cl}]$, 100); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta=2.03$ (s, 6H; $=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1.93 (q, 2H, $^3J(\text{H,H})=5.9$ Hz; $=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$), 1.72 (s, 15 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.41 (d, 6H, $^3J(\text{H,H})=5.9$ Hz; $=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, CDCl_3 , 30°C): $\delta=128.3$ (s; $=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 98.1 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 53.7 (d, $^1J(\text{C,H})=144$ Hz; $=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$), 15.9 (qd, $^1J(\text{C,H})=129, ^2J(\text{C,H})=2.5$ Hz; $=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$), 15.1 (q, $^1J(\text{C,H})=127$ Hz; $=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 9.2 (q, $^1J(\text{C,H})=129$ Hz; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

- 5: IR (Auszug): $\tilde{\nu}$ =2966, 2917, 1771, 1385, 1145, 1085, 1035 cm^{-1} ; FD-MS (CH_2Cl_2): m/z 465 (M^+ , bzgl. ^{187}Re , ^{35}Cl); ^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): δ =3.21 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{C}\equiv$), 2.72 (s, 6H; $\text{CH}_3\text{C}\equiv$), 1.90 (s, 15 H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); ^{13}C -NMR (68 MHz, CDCl_3 , -30°C): δ =179.5, 167.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 110.5 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 18.1, 15.2 ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv$), 10.9 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).
- [7] 3: rotbraune Platten aus *n*-Hexan/Methylenchlorid, monoklin $P2_1/n$ (Nr. 14); a =832.3(2), b =1418.9(3), c =1464.0(7) pm, β =106.74(3) $^\circ$; Abbruch bei R_w =0.069 und nicht vernünftig verfeinerbarem Butadien-Liganden, enantiomere Moleküle auf gleichwertigen Gitterplätzen. — 4: samtrote, trigonale Platten; monoklin $P2_1/c$ (Nr. 14); a =859.4(1), b =2745.4(4), c =855.5(1) pm, β =117.73(1) $^\circ$; V =1787 $\times 10^6$ pm 3 , Z =4; M =502.5; T =24 $^\circ\text{C}$; ρ_{calc} =1.868 g cm $^{-3}$; F_{000} =984; CAD4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator, λ =0.7107 Å (MoK α), Meßbereich: $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$, $\iota(\text{max})$ =60 s, $h(-10/10)$, $k(0/32)$, $l(-10/10)$; 6368 gemessene Reflexe, davon 161 ausgelöscht, 3112 unabhängige Reflexe, 2903 unabhängige Reflexe mit $I > 0.5\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; Strukturlösung nach Patterson-Methode: 190 Parameter; full-matrix-least-squares-Verfeinerung; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf ideale Positionen berechnet und in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen; numerische Absorptionskorrektur, μ =71.9 cm $^{-1}$, sechs Flächen, Kristallformat $0.42 \times 0.05 \times 0.42$ mm 3 , Transmissionsfaktoren 0.1975 bis 0.7425; $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.023$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.023$; $\text{GOF} = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 2.639$ ($w = 1/\sigma^2|F_o|$); $\Delta\rho_{\text{calc}}/\text{Å}^3 = 0.87$; shift/err=0.00.
- [8] Zusammenfassung: H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* 99 (1987) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 723. — Elektronische Faktoren reichen für die beobachtete Konformationsstabilität nicht aus.
- [9] J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* 6 (1987) 1164, zit. Lit.

Diastereospezifische Gas/Festkörper-Additionen mit Cholesterin-Derivaten**

Von Gerd Kaupp* und Christine Seep

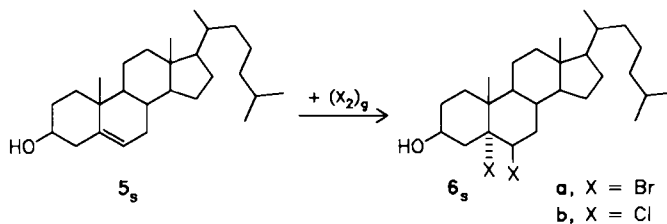
Gas/Festkörper-Additionen sind – bei sehr einfacher Reaktionsführung – besonders ressourcenschonend. Sie ermöglichen häufig die selektive Synthese hochreaktiver Verbindungen^[1], allerdings sind ausgeprägte Stereoselektivitäten bisher selten^[1,2]. Wir fanden nun, daß Cholesterin und einige seiner Ester Gas/Festkörper-Reaktivität zeigen und schon als Kristallpulver diastereospezifische Additionen eingehen.

Cholesteryloleat **1** wird aufgrund seiner cholesterisch flüssigkristallinen Phase vielfältig verwendet^[3]. Läßt man

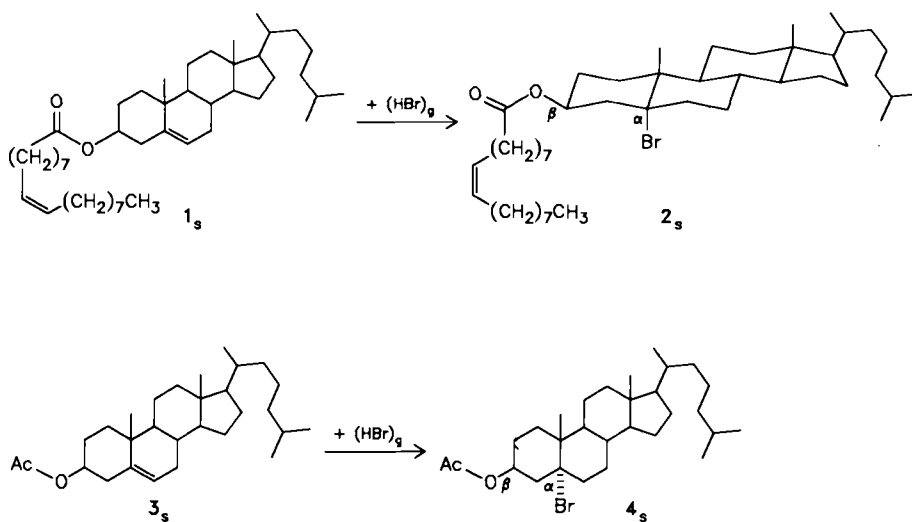
kristallines **1** (**1_s**) bei -30 bis -20°C 10 h mit gasförmigem Bromwasserstoff im Überschuß reagieren, so addiert sich dieser regio- und diastereospezifisch zu **2** (100%, $\text{Fp} = 58\text{--}59^\circ\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0.7$, $\tilde{\nu}_{\text{CBr}} = 669$ cm^{-1}), ohne daß die Kristalle zwischenzeitlich schmelzen.

Langsamer reagiert kristallines Cholesterylacetat **3_s** mit gasförmigem HBr (1 bar, -30°C , 6 d). Regio- und diastereospezifisch wird das bereits bekannte 5 α -Bromid **4^[4]** erhalten (100%, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +2.3$, $\tilde{\nu}_{\text{CBr}} = 669$ cm^{-1}). Diese Umsetzungen lassen sich sehr einfach durchführen. In Lösung (z. B. Dichlormethan) entstehen auch bei aufwendiger Vermeidung von Wasser in beiden Fällen neben **2** bzw. **4** beträchtliche Anteile an weiteren Produkten.

Überraschenderweise reagieren die Gase HCl und HI (1 bar, -30 bis $+25^\circ\text{C}$) – abgesehen von Veränderungen der Kristallfarbe nach blaßgelb bis rotbraun – nicht mit **1_s** oder **3_s**, und Cholesterylstearat wird noch nicht einmal von dem sonst besonders wirksamen HBr angegriffen. Dies zeigt, daß nicht die Reaktionsenthalpien, sondern spezifische Kristalleffekte bei der Gas/Festkörper-Reaktivität das entscheidende Kriterium sein müssen. Dies gilt selbst dann, wenn die Gase in die Kristalle eindringen können, wie die Verfärbungen ohne chemische Reaktion belegen^[5].



Auch die Gas/Festkörper-Addition von Brom an Cholesterin **5** (1:1-Verhältnis der Reaktanten, 25°C , 2 h) verläuft quantitativ und diastereospezifisch zum thermodynamisch ungünstigeren 5 α ,6 β -Dibromid **6a^[4,6]** ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -52$,



* Prof. Dr. G. Kaupp, C. Seep
 Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität
 Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

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