

Abstände lassen es zu, das $\text{Se}_{10}^{2\ominus}$ -Ion auch als aus einem zentralen $\text{Se}^\bullet\text{Se}^\bullet$ -Fragment und zwei diesem zugeordneten $\text{Se}_4^{2\ominus}$ -Ionen aufzufassen, zumal die Se-Se-Abstände dieser Fragmente gut mit denen in Tetraselenid-Ionen^[4-7] übereinstimmen.

Tabelle 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im $\text{Se}_{10}^{2\ominus}$ -Ion.

Se1-Se2	232.0(2)	Se2-Se1-Se1'	105.62(6)
Se1-Se1'	232.6(2)	Se1-Se2-Se3	100.65(7)
Se2-Se3	275.9(3)	Se2-Se3-Se4	159.85(8)
Se3-Se3'	246.0(2)	Se2-Se3-Se3'	101.61(8)
Se3-Se4	257.2(3)	Se4-Se3-Se3'	98.32(9)
Se4-Se5	231.8(3)	Se3-Se4-Se5	101.94(8)
Se5-Se5'	234.2(3)	Se4-Se5-Se5'	102.76(9)

Dichalkogen-Einheiten finden sich auch in der Einlagerungsverbindung $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ ^[15], in der die Te-Te-Abstände der Te_2 -Hanteln 271 pm betragen und über längere Te-Te-Bindungen von 332 pm zu Doppelschichten verknüpft sind. Die Struktur lässt elektronische und topologische Verwandtschaft zum β -SnS bis hin zum schwarzen Phosphor erkennen^[16]. Die Auffassung von partiell oxidierten Einheiten ${}^2\text{[Te}^\delta{}^\oplus\text{]}$, wie sie aus Extended-Hückel-Rechnungen hervorgeht, spiegelt sich in der Aufweitung der I-I-Abstände der eingelagerten Iod-Moleküle^[17] wider.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Mischung aus Li und Se im Molverhältnis 1:1 (0.26 g = 1.52 mmol) und 1.75 g $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]\text{Cl}$ (3.04 mmol) fügt man 0.96 g graues Selen (12.16 mmol) und eine Spur Iod als Katalysator für die Polyselenidbildung und erhitzt 3 h in 30 mL DMF auf 100 °C. Nach dem Abkühlen filtriert man von LiCl und unumgesetztem Selen, gibt 20 mL Ether hinzu und stellt 2 d ruhig. Die entstandenen schwarzen Einkristalle werden filtriert, mit EtOH gewaschen und kurze Zeit im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2.1 g (72%, bezogen auf $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]\text{Cl}$).

Eingegangen am 1. Dezember 1989 [Z 3663]

- [1] B. Krebs, zitiert in Lit. [16]; siehe auch: M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4667.
- [2] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbach, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 1397.
- [3] H. Föppl, E. Busmann, F.-K. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 314 (1962) 12.
- [4] T. König, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 498 (1983) 99.
- [5] T. König, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1245.
- [6] O. Foss, V. Janicks, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 620.
- [7] N. E. Bres, C. R. Randall, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 940.
- [8] P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* 150 (1979) 65.
- [9] U. Kretschmann, P. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 895.
- [10] G. Kräuter, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Ztg.* 114 (1990) 7.
- [11] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1809.
- [12] F. Weller, J. Adel, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 548 (1987) 125.
- [13] Kristalldaten (-70 °C): Raumgruppe $C2$, $a = 2691.4(9)$, $b = 1252.5(5)$, $c = 1106.8(5)$ pm, $\beta = 90.21(2)$ °, $Z = 2$; Vierkreisdiffraktometer Stoe-Stadi-IV, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan, $\Theta = 3-54$ °, 3162 beobachtete unabhängige Reflexe, Verfeinerung für H-Atome isotrop, $R = 0.046$, $R_w = 0.029$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54323, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] R. J. Gillespie: *Molekülgeometrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [15] R. Kniep, H.-J. Beister, *Angew. Chem.* 97 (1985) 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 393.
- [16] P. Böttcher, *Angew. Chem.* 100 (1988) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 759.
- [17] W. Tremel, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 118.

Intramolekulare Umwandlung von *syn*- und *anti*-Tricarbonyl(1-ethoxy-1,2-dihydrocyclobutabenzol)chrom; Abfangreaktion des *ortho*-Chinodimethan-Intermediats**

Von Ernst Peter Kündig*, Gérald Bernardinelli, James Leresche und Patrick Romanens

1,2-Dihydrocyclobutabenzole finden in der Synthese breite Anwendung vor allem als Vorläufer der hochreaktiven *ortho*-Chinodimethane, synthetisch wertvollen Dienen in Diels-Alder-Reaktionen^[1, 2]. Während über die Synthese von π -Cyclobutabenzol-Übergangsmetallkomplexen sowie über Reaktionen des komplexierten Cyclobutabenzols (nucleophile Addition, Lithiierung) mehrfach berichtet wurde^[3-5], ist über die Auswirkung der Koordination auf die Reaktion Cyclobutabenzol/*ortho*-Chinodimethan bisher nichts bekannt. Wir berichten hier über die reversible thermische Ringöffnung von komplexiertem 1-Ethoxy-1,2-dihydrocyclobutabenzol **1** sowie über eine [4 + 2]-Cycloaddition des postulierten intermediären *ortho*-Chinodimethankomplexes.

Für die Wahl von **1** waren vor allem zwei Eigenschaften wichtig: Erstens erfolgt die reversible elektrocyclische Ringöffnung von 1-alkoxysubstituierten 1,2-Dihydrocyclobutabenzolen bereits bei niedrigen Temperaturen (80–110 °C)^[6] und zweitens sind die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe von **1** durch Austausch des Arenliganden von Tricarbonyl(naphthalin)chrom leicht zugänglich; das gebildete 2/3-Diastereomergemisch von *syn*-**2** und *anti*-**2**^[7] lässt sich durch Flashchromatographie leicht trennen. Die Benzylprotonen in Benzocycloalkenkomplexen gehen bereitwillig einen stereoselektiven basenkatalysierten H/D-Austausch ein^[8]; dies ermöglichte die Zuordnung der Strukturen von *syn*- und *anti*-**2**. Bei Zugabe einer katalytischen Menge von *t*BuOK zu *syn*-**2** oder zu *anti*-**2** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ verschwand das $^1\text{H-NMR}$ -Signal je eines der beiden Methylenprotonen, und es bildeten sich monodeuterierte Komplexe. Diese Signale wurden den *anti*-H-Atomen zugeordnet. Die C-H-Bindung des tertiären C1-Atoms blieb in beiden Diastereomeren unverändert. Die vicinale Kopplungskonstante der verbleibenden Benzylprotonen beträgt 4 Hz in *anti*-**2** (J_{cis}) und 1.5 Hz in *syn*-**2** (J_{trans}), in Übereinstimmung mit Kopplungskonstanten in nicht komplexierten 1-substituierten 1,2-Dihydrocyclobutabenzolen^[9]. Die Röntgenstrukturanalyse von *syn*-**2** bestätigte die Strukturzuordnung (Abb. 1).

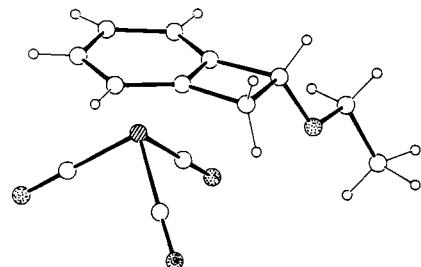


Abb. 1. Struktur von *syn*-Tricarbonyl(1-ethoxy-1,2-dihydrocyclobutabenzol)chrom *syn*-**2** im Kristall; $\text{O} = \text{Cr}$, $\text{O} = \text{O}$ [10].

[*] Prof. Dr. E. P. Kündig, J. Leresche, P. Romanens
Department de Chimie Organique, Université de Genève
30 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève-4 (Schweiz)
Dr. G. Bernardinelli
Laboratoire de Crystallographie, Université de Genève
24 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève-4 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Beim Erhitzen einer Benzollösung von *syn*-2 (*anti*-2) im geschlossenen Rohr (150 °C) nahm im ^1H -NMR-Spektrum die Intensität der zu *syn*-2 (*anti*-2) gehörenden Signale ab; gleichzeitig wuchsen die Signale für *anti*-2 (*syn*-2) bis zum Erreichen des Gleichgewichts (*syn*-2/*anti*-2 = 2/3). Ein intermediärer Komplex konnte nicht beobachtet werden – das ^1H -NMR-Spektrum zeigte bei 150 °C ausschließlich Signale für die Diastereomere *syn*-2 und *anti*-2. Kinetische Messungen im Temperaturbereich 130–180 °C ergaben einen klaren Hinweis auf eine reversible Reaktion erster Ordnung (Abb. 2).

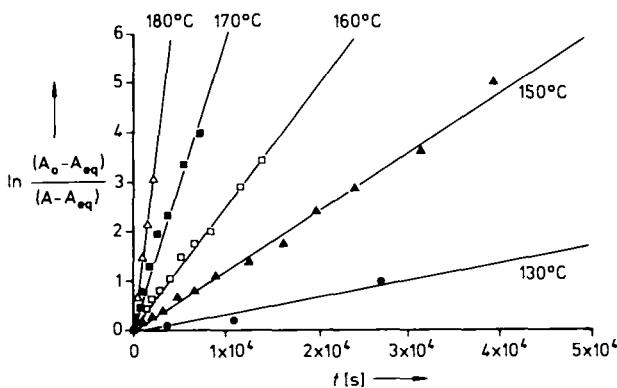


Abb. 2. Gleichgewichtseinstellung zwischen *syn*-2 und *anti*-2. Kinetik erster Ordnung, bestimmt durch Integration der ^1H -NMR-Signale der Methylprotonen.

Die Daten in Tabelle 1 ergeben folgende Aktivierungsparameter: $\Delta H^\ddagger = 29.9 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -8.5 \pm 3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ^[11]. Aus Daten von Sammes et al. berechnet man bei der Racemisierung von 1-Methoxy-1,2-dihydrocyclobutabenzol für ΔH^\ddagger 30.7 kcal mol⁻¹ und für ΔS^\ddagger 3.0 cal mol⁻¹ K⁻¹^[16].

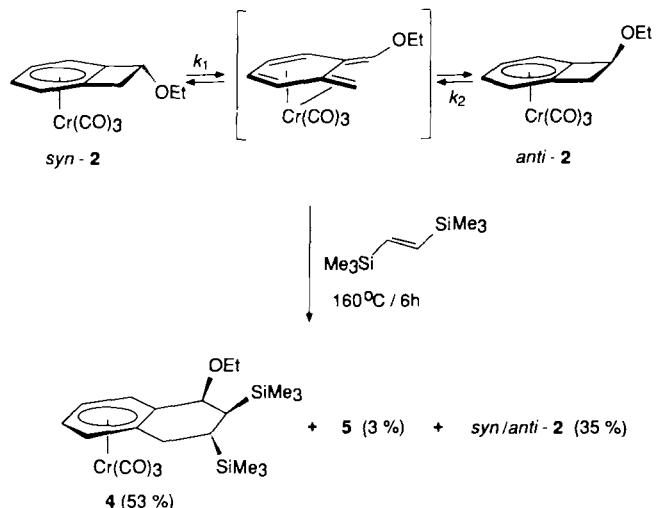
Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion *syn*-2 \rightleftharpoons *anti*-2, basierend auf der Annahme einer reversiblen Reaktion erster Ordnung, berechnet nach: $\ln(A_0 - A_{eq})/(A - A_{eq}) = (k_1 + k_2)t$. Die Korrelation liegt im Bereich von 0.992 bis 0.999.

T[°C]	k_2 [s]	$t_{1/2}$ [h]	k_1 [s]	$t_{1/2}$ [h]
130	0.78×10^{-5}	25	1.0×10^{-5}	19
140	2.1×10^{-5}	13	2.8×10^{-5}	7
150	5.2×10^{-5}	4	6.8×10^{-5}	2.8
160	10.0×10^{-5}	2	13.3×10^{-5}	1.43
170	23.0×10^{-5}	0.8	30.3×10^{-5}	0.63
180	56.0×10^{-5}	0.33	74.4×10^{-5}	0.26

Bei 130 °C ist die Reaktion von 2 rund 100mal langsamer als die von nicht komplexiertem 1-Methoxy-1,2-dihydrocyclobutabenzol ($k = 1.14 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)^[16]. Wie die Aktivierungsparameter zeigen, ist dieser Unterschied nicht auf unterschiedliche Aktivierungsenthalpien, sondern vielmehr auf die Entropiedifferenz zurückzuführen. Nehmen wir einen Reaktionsablauf via einen intermediären *ortho*-Chinodimethan-Komplex an (entsprechend dem Reaktionsablauf bei freiem 1), könnte dieser Unterschied der Aktivierungsentropien auf einen geordneteren Übergangszustand bei 2 hinweisen^[12]. Eine stabile Konfiguration von 18 Valenzelektronen für Cr⁰ würde sich dann ergeben, wenn das Metallatom nicht nur die Dienkomponente des Rings, sondern zusätzlich eine der exocyclischen Doppelbindungen koordiniert. Es ist an-

zunehmen, daß sich dadurch die Barriere der Rotation des Rings um die Metall-Polyen-Bindungssachse erhöht, was eine mögliche Erklärung für den Entropieeffekt nahelegt (Verlust eines Freiheitsgrades). In Übereinstimmung mit einem intramolekularen Prozeß des Übergangs zwischen *syn*-2 und *anti*-2 ist auch die Beobachtung, daß unter den Reaktionsbedingungen kein Arenaustausch mit Benzol (Lösungsmittel) stattfindet. Dieser wäre zu erwarten, wenn das *ortho*-Chinodimethan ausschließlich als Dienligand gebunden wäre oder wenn der Austauschmechanismus eine Metall-Ligand-Bindungsspaltung einschließen würde. Ähnliche Bindungsverhältnisse in einem *ortho*-Chinodimethan-Komplex^[13] und einem Methylen/Cyclohexadien-Komplex^[14] mit Tricarbonylchrom sowie in η^6 -Fulven- und η^6 -Azulen-Komplexen^[15] sind bekannt.

Einen direkten Hinweis auf das Vorliegen eines komplexierten *ortho*-Chinodimethan-Zwischenprodukts lieferte eine [4+2]-Cycloaddition. Erste Versuche, bei denen langsam eine Reihe von Olefinen zur äquilibrierenden Mischung von *syn*- und *anti*-2 zugegeben wurde, führten zum Zerfall der Komplexe, der möglicherweise auf einem CO/Olefin-Austausch beruht. Um die direkte Interaktion des Dienophils mit dem Metallatom zu unterbinden, wählten wir als Reaktionspartner des sperrigen *trans*-1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen^[16]. Die Thermolyse von *syn*-2 in diesem Dienophil (Lösungsmittel sowie Reaktionspartner) bei 160 °C (6 h) ergab ein 17/1-Gemisch der Komplexe 4 und 5 in 56 % Ausbeu-



te. 35 % 2 wurde als *syn/anti*-Mischung zurückerhalten^[17]. Die Struktur des Tetralinkomplexes 4 ergab sich aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren; sie wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 3). Im Kristall liegt der gesättigte Ring des Tetralins in einer Wannenkonformation vor; die Ethoxygruppe an C1 und die Trimethylsilylgruppe an C2 sind *cis* zueinander angeordnet. Bei 5 handelt es sich um ein Stereoisomer von 4, dessen Struktur noch nicht definitiv bestimmt wurde.

Unsere Untersuchungen konzentrierten sich auf mechanistische Aspekte – mehr synthetisch orientierte Projekte sind noch in Arbeit. Präparatives Interesse besteht vor allem aufgrund der vollständigen Abschirmung der dem Metall zugewandten Seite des intermediären *ortho*-Chinodimethans und der damit zu erwarten hohen Stereoselektivität von Cycloadditionen. Besondere Bedeutung haben dabei Reaktionen an chiralen Komplexen. Die zur Zeit bestehenden Einschränkungen bezüglich einsetzbarer Dienophile könnten

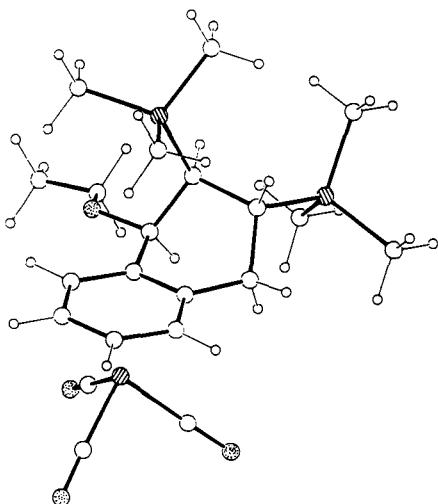


Abb. 3. Struktur des Adduks **4** im Kristall; Si [10].

durch Verwendung von 1,2-Dihydrocyclobutabenzolkomplexen mit andern ML_5 -Resten, durch die Anwendung milderer Ringöffnungsbedingungen und/oder durch alternative Wege zu π -komplexierten *ortho*-Chinodimethankomplexen überwunden werden.

Experimentelles

Das Diastereomerengemisch von *syn*-**2** und *anti*-**2** (70%) aus dem Areanaustausch mit Tricarbonyl(naphthalin)chrom wurde durch Flashchromatographie mit Hexan/Ether 4/1 getrennt **1** (*syn*-**2**: $R_f = 0.13$, *anti*-**2**: $R_f = 0.19$).

syn-**2**: $\text{Fp}(\text{Hexan}) = 59\text{--}60^\circ\text{C}$, IR (Hexan, $\nu(\text{CO})$): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1984(\text{s}), 1918(\text{s})$. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.18$ (t, 3 H, $J = 7$ Hz; CH_3), 2.60 (dd, 1 H, $J = 5.5, 14$ Hz; $\text{H}_{\text{anti}}\text{-C}2$), 2.86 (dd, 1 H, $J = 1.5, 14$ Hz; $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}2$), 3.18–3.46 (m, 2 H; OCH_2CH_3), 4.12 (t, 1 H, $J = 6$ Hz; H_{arom}), 4.20 (dd, 1 H, $J = 2, 5.5$ Hz; $\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$), 4.46 (t, 1 H, $J = 6$ Hz; H_{arom}), 4.52 (d, 1 H, $J = 6$ Hz; H_{arom}), 4.83 (d, 1 H, $J = 6$ Hz; H_{arom}). Korrekte Elementaranalyse.

anti-**2**: $\text{Fp}(\text{Hexan}) = 71.5\text{--}72.5^\circ\text{C}$. IR (Hexan, $\nu(\text{CO})$): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1984(\text{s}), 1918(\text{s})$. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.02$ (t, 3 H, $J = 7$ Hz; CH_3), 2.59 (dd, 1 H, $J = 1.7, 14$ Hz; $\text{H}_{\text{anti}}\text{-C}2$), 2.98 (dd, 1 H, $J = 4, 14$ Hz; $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}2$), 3.08–3.24 (m, 2 H; OCH_2CH_3), 4.16 (t, 1 H, $J = 6$ Hz; H_{arom}), 4.33 (t, 1 H, $J = 6$ Hz; H_{arom}), 4.60 (d, 1 H, $J = 6$ Hz; H_{arom}), 4.69 (dd, 1 H, $J = 1.7, 4$ Hz; $\text{H-C}1$), 5.02 (d, 1 H, $J = 6$ Hz; H_{arom}). Korrekte Elementaranalyse.

4: Eine entgaste Lösung von 0.200 g (0.70 mmol) *syn*-**2** in 2 mL *trans*-Bis(trimethylsilyl)ethen wurde in einem geschlossenen Rohr 6 h bei 160°C gerichtet. Nach Abkühlen auf 20°C wurde der Überschuss an Olefin durch Kurzwegdestillation abgetrennt, der Rückstand in Diethylether gelöst, die Lösung filtriert und zur Trockene eingedampft. Flashchromatographie an Silicagel (Hexan/Ether 4/1) ergab 170 mg **4** (53%, $R_f = 0.48$), gefolgt von 10 mg **5** (3%, $R_f = 0.35$) und 70 mg *syn/anti*-**2** (35%).

$\text{Fp}(\text{EtOH/H}_2\text{O}) = 78\text{--}80^\circ\text{C}$. IR (Hexan, $\nu(\text{CO})$): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1970(\text{s}), 1900(\text{s})$. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.20$ (s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.00 (s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.80–0.94 (m, 1 H, $\text{H-C}3$), 1.10 (t, 3 H, $J = 6.9$ Hz; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.55 (dd, 1 H, $J = 4, 6.7$ Hz; $\text{H-C}2$), 2.00 (dd, 1 H, $J = 7.5, 15.6$ Hz; $\text{H}_{\text{anti}}\text{-C}4$), 2.55 (dd, 1 H, $J = 13, 15.6$ Hz; $\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}4$), 3.42–3.58 (m, 2 H; OCH_2CH_3), 4.44 (d, 1 H, $J = 6.7$ Hz; $\text{H-C}1$), 4.49–4.58 (m, 2 H; $\text{H-C}6,7$), 4.70 (d, 1 H, $J = 5.5$ Hz; $\text{H-C}5$), 5.55 (d, 1 H, $J = 5.7$ Hz; $\text{H-C}8$). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 234.20, 112.74, 110.14, 93.23, 92.29, 90.75, 90.56, 77.71, 66.47, 28.16, 27.71, 18.65, 15.58$. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 11. Dezember 1989 [Z 3677]

- [1] J. L. Charlton, M. J. Alauddin, *Tetrahedron* **40** (1987) 2873.
- [2] W. Opolzter, *Synthesis* 1978, 793.
- [3] E. P. Kündig, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 1855.
- [4] C. Elschenbroich, J. Koch, S. Schneider, B. Sprangenberg, P. Schiess, *J. Organomet. Chem.* **317** (1986) 41.
- [5] H. G. Wey, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **350** (1988) C8.
- [6] B. J. Arnold, P. G. Sammes, T. W. Wallace, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1974, 409.
- [7] E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.* **286** (1985) 183. Alle hier beschriebenen Reaktionen wurden mit

racemischem **1** durchgeführt. Die Arenaustauschreaktion lieferte zwei Diastereomerenpaare des Komplexes **2**. Der Kürze halber ist in der Gleichung und in den Abbildungen nur je ein *syn*- und ein *anti*-Enantiomer gezeigt.

- [8] W. S. Trahanovsky, R. J. Card, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2897.
- [9] W. A. Bubb, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **29** (1976) 1685.
- [10] Kristallstrukturdaten für *syn*-**2**: Ein geeigneter Kristall ($0.25 \times 0.25 \times 0.30$ mm) wurde unter Argon in eine Lindemann-Kapillare eingeschmolzen. Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 9.938(2)$, $b = 10.296(3)$, $c = 12.330(2)$ Å, $V = 1261.6(5)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.496$ g cm $^{-3}$. Auf einem Philips-PW-1100-Diffraktometer wurden 1584 Friedel-Paare vermesssen [$\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.886$ mm $^{-1}$, Graphitmonochromator, ω -2θ-Scan, $F(000) = 584$, $T \approx 295$ K], davon 2002 Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma(F_0)$ und $|F_0| > 4$. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (Multan 80) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) verfeinert (XRAY 76). Die Verfeinerung des absoluten Strukturparameters ($\chi = 0.51(4)$) [18] zeigte klar das Vorliegen eines Inversions-Zwillings mit 50% beider Enantiomere. Basierend auf 2002 beobachteten Reflexen wurden folgende Endwerte erhalten: $R = 0.032$, $R_w = 0.035$. – Kristallstrukturdaten für **4**: Ein geeigneter Kristall ($0.05 \times 0.20 \times 0.35$ mm) wurde unter Argon in eine Lindemann-Kapillare eingeschmolzen. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 8.494(1)$, $b = 11.331(1)$, $c = 14.513(2)$ Å, $\alpha = 78.57(2)$, $\beta = 74.40(2)$, $\gamma = 68.26(3)$ °, $V = 1233.7(4)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.23$ g cm $^{-3}$. Auf einem Philips-PW-1100-Diffraktometer wurde 3014 unabhängige Reflexe vermesssen [$\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.568$ mm $^{-1}$, Graphitmonochromator, ω -2θ-Scan, $F(000) = 484$, $T \approx 295$ K], davon 1864 mit $|F_0| > 4\sigma(F_0)$. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (Multan 87) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) verfeinert (XTAL 2.4). Basierend auf 1864 beobachteten Reflexen wurden folgende Endwerte erhalten: $R = 0.072$, $R_w = 0.044$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Die Fehlergrenze der Aktivierungsparameter basiert auf einer 90%-Wahrscheinlichkeit der Werte der Geschwindigkeitskonstanten.
- [12] In Anbetracht der strukturellen Analogie isolierter Komplexe [13–15] ist ein intermediärer *ortho*-Chinodimethankomplex ein plausibler Vorschlag, ohne daß andere mögliche Zwischenprodukte, etwa ein η^6 -Arendiradikal-Komplex, ausgeschieden werden können. Auch der Entropieeffekt könnte andere Ursachen haben, z. B. einen mehr zwitterionischen Charakter des Übergangszustands.
- [13] M. Yalpani, R. Benn, R. Goddard, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 49.
- [14] J. Blagg, S. G. Davies, G. L. Goodfellow, K. H. Sutton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1283.
- [15] a) F. Edelmann, S. Töfke, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **309** (1986) 87; b) S. Töfke, U. Behrens, *Angew. Chem.* **99** (1987) 134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 147; c) J. Bandy, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, J. C. Green, C. E. Davies, M. L. H. Green, M. J. Hazel, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2037.
- [16] J. Dunoguès, R. Calas, N. Ardoïn, C. Biran, P. Ladouyade, *J. Organomet. Chem.* **32** (1971) C31.
- [17] Kinetische Messungen wurden nicht durchgeführt, doch zeigte die HPLC-Analyse von Proben, die während der Cycloaddition entnommen wurden, daß die Bildungsgeschwindigkeit von **4** um einiges kleiner ist als die *syn*-*anti*-Isomerisierung. Die Isomerisierung läuft in *trans*-1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen ungefähr gleich schnell ab wie in Benzol.
- [18] G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **41** (1985) 500.

Enzymkatalysierte Synthese von (*S*)-Cyanhydrinen **

Von Uwe Niedermeyer und Maria-Regina Kula*

Die enzymkatalysierte Addition von Blausäure an Aldehyde führt zu optisch aktiven Cyanhydrinen^[1]. Diese bieten einen leichten Zugang z. B. zu chiralen β -Aminoalkoholen^[2], α -Hydroxsäuren und Pyrethroid-Insektiziden^[3]. Dabei sind Cyanhydrate grundsätzlich nur schwer mit hoher optischer Reinheit erhältlich, weil die optische Ausbeute der enzymkatalysierten asymmetrischen Synthese durch die pa-

[*] Prof. Dr. M.-R. Kula, Dr. U. Niedermeyer
Institut für Enzymtechnologie der Universität Düsseldorf
in der KFA Jülich
Postfach 2050, D-5170 Jülich

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