

Tabelle 1. Ausgewählte analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen **8**, **9** und **11**.

8 : farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = -14.5$ ($c = 4.00$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ [a]: $\delta = 1.01$ (s, 9H), 1.66–2.00 (m, 10H), 3.02–3.10 (m, 1H), 3.19–3.29 (m, 1H), 3.41–3.47 (m, 1H), 3.59 (dd, $J = 10.4$, 5.3 Hz, 1H), 3.66 (dd, $J = 10.4$, 4.5 Hz, 1H), 3.82–3.90 (m, 2H), 3.98–4.04 (m, 1H), 4.05–4.13 (m, 1H), 4.45 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 4.66 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 7.20–7.37 (m, 10H), 7.46–7.67 (m, 8H), 7.81–7.84 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ [b] $\delta = 19.3$ (s), 24.1 (t), 26.9 (q), 27.0 (t), 28.1 (t), 28.2 (t), 28.4 (t, 2C), 52.9 (t), 66.7 (t), 72.7 (t), 78.8 (d), 79.9 (d), 81.6 (d, 2C), 81.8 (d), 127.6 (d), 127.7 (d), 128.0 (d), 128.1 (d), 128.4 (d), 129.3 (d), 129.5 (d), 129.6 (d), 133.6 (d), 133.8 (s), 135.7 (d), 138.5 (s), 139.3 (s); korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{Si}$	9 : farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = -15.4$ ($c = 1.20$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ [a]: $\delta = 1.01$, 1.02 (je- weils s, 18H), 1.58–1.99 (m, 16H), 2.29–2.55 (m, 4H), 3.32–3.36 (m, 2H), 3.60– 3.67 (m, 4H), 3.71–3.77 (m, 1H), 3.87–3.91 (m, 2H), 4.02–4.15 (m, 4H), 4.50 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 4.73 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 7.29–7.36 (m, 17H), 7.63–7.65 (m, 8H); $^{13}\text{C-NMR}$ [b]: $\delta = 19.4$ (s), 20.0 (s), 24.8 (t), 27.0 (q), 27.1 (q), 28.4 (t), 28.5 (t), 28.6 (t), 33.1 (t), 38.9 (t), 42.6 (t), 66.5 (t), 66.7 (t), 72.8 (t), 73.8 (d), 79.7 (d), 79.9 (d), 80.5 (d), 81.8 (d), 82.1 (d), 82.6 (d), 127.5 (d), 127.7 (d), 127.8 (d), 128.0 (d), 128.1 (d), 128.3 (d), 128.4 (d), 129.6 (d), 129.7 (d), 133.9 (s), 135.7 (d), 139.2 (s), 210.9 (s); korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{61}\text{H}_{78}\text{O}_6\text{Si}_2$
11 : farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = -10.4$ ($c = 0.60$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ [c]: $\delta = 1.04$ (s, 18H), 1.60–2.03 (m, 20H), 3.60 (dd, $J = 10.4$, 5.7 Hz, 2H), 3.69 (dd, $J = 10.4$, 4.3 Hz, 2H), 3.85–3.97 (m, 8H), 4.10–4.15 (m, 2H), 7.35–7.37 (m, 12H), 7.65–7.68 (m, 8H); $^{13}\text{C-NMR}$ [d]: $\delta = 19.3$ (s), 26.9 (q), 28.0 (t), 28.1 (t), 28.2 (t), 28.3 (t), 28.5 (t), 66.6 (t), 79.7 (d), 81.6 (d, 2C), 81.8 (d), 81.9 (d), 127.6 (d), 129.5 (d), 133.8 (s), 135.6 (d), 135.7 (d); HR-MS für $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{Si}_2$: ber.: 888.4816; gef.: 888.4951	

[a] 300 MHz (CDCl_3), 20°C; [b] 75 MHz (CDCl_3), 20°C; [c] 500 MHz (CDCl_3), 20°C; [d] 126 MHz (CDCl_3), 20°C.

Die sieben O-Atome von **11** würden ausreichen, um in einer helicalen Konformation eine Helixwindung zu bilden. Um die zur Überbrückung einer Membran notwendige Moleküllänge von vier bis fünf Helixwindungen zu erreichen, sind noch längere Oligo(tetrahydrofuran) notwendig. Dafür erscheinen uns zwei Wege besonders erfolgversprechend: zum einen die Verwendung einer bidirektionalen Synthesestrategie und zum anderen die Verknüpfung von Oligo(tetrahydrofuran)-Einheiten durch Amidbrücken.

Eingegangen am 22. Dezember 1993 [Z 6572]

- [1] R. B. Gennis in *Biomembranes, Molecular Structure and Function*, Springer, New York, 1989, S. 270–306.
- [2] a) G. G. Cross, T. M. Files, T. D. James, M. Zojaji, *Synlett* 1993, 449–460; b) C. J. Stankovic, S. L. Schreiber, *Chemtracts: Org. Chem.* 1991, 4, 1–20; c) J. D. Lear, Z. R. Wassermann, W. F. DeGrado, *Science* 1988, 240, 1177–1181.
- [3] a) R. J. M. Nolte, A. J. M. VanBeijnen, J. G. Neeve, J. W. Zwikker, A. J. Verkley, W. Drenth, *Isr. J. Chem.* 1984, 24, 297; b) A. Nakano, Q. Xie, J. V. Mallen, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1287; c) V. E. Carmichael, P. J. Dutton, T. M. Fyles, T. M. James, J. A. Swan, M. J. Zojaji, *ibid.* 1989, 111, 767; d) N. Voyer, *ibid.* 1991, 113, 1818.
- [4] M. J. Pregel, L. Jullien, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1695–1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1637–1639.
- [5] a) Überblick zu Polyeoxid-Cyclisierungen als Zugang zu Oligo(tetrahydrofuranen): H.-J. Altenbach in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-J. Reissig), VCH, Weinheim, 1991, S. 145–150; b) T. R. Hoye, J. Suhadolnik, *Tetrahedron* 1986, 42, 3309–3362; c) T. R. Hoye, P. R. Hanson, A. C. Kovelesky, T. D. Ocain, Z. Zhuang, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 114, 9369–9371; e) eine Übersicht zur Synthese von 2,5-disubstituierten Tetrahydrofuranen: J.-C. Harmange, B. Figadere, *Tetrahedron: Asymmetry* 1993, 4, 1711–1754; f) Schon Polyethylenoxid weist im kristallinen Zustand helicale Domänen auf, die sich zur Ionenleitung nutzen lassen: R. Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner, D. H. Whitmore, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 6247–6251; g) Untersuchungen zu verwandten Strukturen auf dem Polymergebiet: W. J. Schultz, M. C. Etter, A. V. Pocius, S. Smith, *ibid.* 1980, 102, 7982–7984; h) Oligo(tetrahydrofuran): X. Wang, S. D. Erickson, T. Iimori, W. C. Still, *ibid.* 1992, 114, 4128–4137.
- [6] Diese Annahme wird von Ergebnissen von Kraftfeld-Rechnungen gestützt, die für ein Tetrahydrofuran-Trimer durchgeführt wurden; MacroModel V3.5X/MM2*, 1992, Columbia University, New York; F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, C. Caufield, M. Lipton, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* 1980, 1, 440.
- [7] Kristallographische Daten für **5** ($\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Si}$, $M = 408.60$): monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 1055.5(2)$, $b = 798.3(2)$, $c = 1493.6(3)$ pm, $\beta = 109.12(3)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.141 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 10.34 \text{ cm}^{-1}$. Messung der Daten bei

Raumtemperatur mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; 3532 gemessene Reflexe, davon 3392 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0231$), die alle zur Verfeinerung benutzt wurden. Lösung mit Direkten Methoden im Siemens-SHELXTL-PLUS(VMS)-Programmsystem, Verfeinerung an F^2 mit SHELXL-93, $wR2 = 0.1197$ für alle Daten, Gewicht $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0739 P)^2 + 0.4065 P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, GOF = 1.032, der konventionelle R -Wert für 2701 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ berechnete sich zu 0.0471, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome „reitend“ auf berechneten Positionen mit festen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX-II und einer VAX-6000-420 durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400533 angefordert werden.

- [8] Über einen linearen Zugang zu dimeren und trimeren Oligo(tetrahydrofuranen): U. Koert, M. Stein, K. Harms, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 2299–2302.
- [9] P. K. Jadhav, K. S. Bhat, P. T. Perumal, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 432–439.

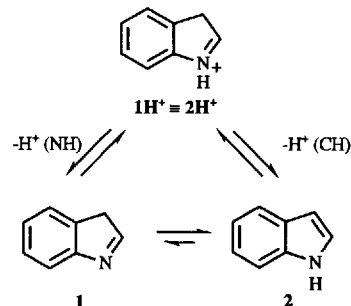
3-H-Indol**

Ivo G. Gut und Jakob Wirz*

Wir konnten 3-H-Indol **1** erstmals spektroskopisch nachweisen und haben dessen kinetische und thermodynamische Stabilität in wässriger Lösung bestimmt. Mehrere Reaktionen des Indols (1-H-Indol, **2**) und seiner Derivate verlaufen über die 3-H-Tautomere^[1], so zum Beispiel der säurekatalysierte Austausch des Wasserstoffatoms am Kohlenstoffatom 3 von **2** mit dem Lösungsmittel (Schema 1)^[2] sowie die durch Tryptophanase und Tryptophan-Synthase katalysierten Reaktionen^[3].

Hill et al. haben **2** und Acetophenon als Photoproducte von *N*-Indolinyllacetophenon **3** identifiziert und vorgeschlagen, daß **1** und das Enol von Acetophenon als primäre Photoproducte durch Norrish-Typ-II-Spaltung von **3** gebildet werden (Schema 2)^[4].

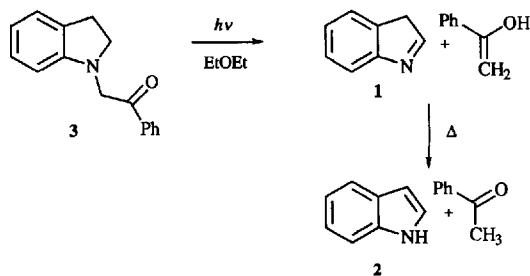
Als wir eine verdünnte Lösung von **3** (10^{-4} M) in wasserfreiem Diethylether bei Raumtemperatur bestrahlten (308 oder 313 nm), entsprachen die Änderungen des UV-Spektrums nicht der Bildung eines 1:1-Gemisches von Acetophenon und **2**. Erst beim Stehenlassen unter Lichtausschluß veränderte sich das Absorptionsspektrum der bestrahlten Lösung mit einer Halbwertszeit von ca. 10 h zu dem der erwarteten Endprodukte. Wir ordnen diese langsame Reaktion der Ketonisierung des Enols von Acetophenon zu. Die markante, schmale Absorptionsbande von Indol bei 287 nm war schon unmittelbar nach der Bestrahlung erkennbar, und ihre Intensität nahm bei der Dunkelreaktion nicht mehr zu. Durch Subtraktion des Spektrums von Indol



Schema 1.

[*] Prof. Dr. J. Wirz, Dr. I. G. Gut
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Telefax: Int. +61/267-38 55

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung und von der Ciba-Geigy AG gefördert. Wir danken den Herrn P. Renold und G. Strasser, Basel, für experimentelle Mitarbeit und Prof. A. J. Kresge, University of Toronto, sowie Prof. J. Liebman, University of Maryland, für nützliche Hinweise.



Schema 2.

vom Spektrum des Produktgemisches unmittelbar nach der Bestrahlung erhielten wir als Differenzspektrum eine breite, gaußförmige Bande, $\lambda_{\max} = 255$ nm, deren Flanke bis ca. 300 nm reichte. Dieses Spektrum stimmte mit demjenigen des Enols von Acetophenon überein, das wir durch spektrographische Blitzlichtphotolyse von γ -Hydroxybutyrophanon in wäßriger Lösung erhalten hatten^[5]. Demnach ist das Enol von Acetophenon in wasserfreiem Diethylether mehrere Stunden stabil. Dagegen scheint die Tautomerisierung $1 \rightarrow 2$ im gleichen Medium wesentlich schneller zu verlaufen.

Ganz anders waren die Absorptionsänderungen dagegen beim Bestrahlen von 3 in wasserfreiem Diethylether bei -100°C . Insbesondere war die schmale Bande des Indols bei 287 nm jetzt nicht im Spektrum der Produkte vorhanden. Kurzes Aufwärmen der Lösung auf -50°C genügte jedoch, um wieder das gleiche Spektrum zu erzeugen, das kurz nach der Bestrahlung bei Raumtemperatur beobachtet worden war. Diese Beobachtungen belegen, daß 3H-Indol bei -100°C stabil ist, sich aber bei -50°C schnell in das 1H-Tautomer umwandelt.

Wurden die Lösungen vor oder nach der Bestrahlung mit Trifluoressigsäure- oder Ammoniakdampf behandelt, so liefen die Dunkelreaktionen stark beschleunigt ab. Die Tautomerisierung $1 \rightarrow 2$ war durch Basenkatalyse weniger stark zu beeinflussen als die Ketonisierung des Enols von Acetophenon. Nach Vorbehandlung einer Etherlösung von 3 mit einer Spur Ammoniakdampf entsprachen die bei -100°C erfolgenden, langsamen Veränderungen des UV-Spektrums der bestrahlten Lösung der Ketonisierung des Enols von Acetophenon. Die Bande des Indols bei 287 nm war dagegen noch nicht erkennbar. Subtraktion des Spektrums von Acetophenon lieferte das Absorptionsspektrum von 3H-Indol 1, das dem von 3,3-Dimethyl-3H-indol^[6] sehr ähnelt (Abb. 1). Die Tautomerisierung $1 \rightarrow 2$ erfolgte jetzt erst beim Erwärmen auf -20°C .

Zur Charakterisierung von 3H-Indol durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde eine Lösung von 3 (1 mg mL^{-1}) in wasserfreiem $[\text{D}_{10}]$ Diethylether mit einer Spur Ammoniakdampf behandelt, in einem NMR-Rohr bei -80°C bestrahlt ($\lambda > 345$ nm) und danach in den Probenraum des NMR-Spektrometers überführt, der ebenfalls auf -80°C gekühlt war. Nach Aufnahme eines ersten Spektrums wurde das Rohr 5 min in einem Bad bei -20°C gehalten, und danach wurde ein zweites Spektrum bei -80°C aufgenommen. Schließlich wurde die Probe 5 min bei Raumtemperatur gehalten, bevor ein drittes Spektrum bei -80°C aufgenommen wurde. Vergleich der drei Spektren mit denjenigen authentischer Proben von 3, Acetophenon und 2 ergab, daß die erste Probe hauptsächlich 3H-Indol 1, $\delta = 8.40$ (s, 1H), 3.79 (s, 2H), und das Enol von Acetophenon, $\delta = 9.8$ (s, 1H), 4.64 (s^[7], 1H) und 4.31 (s^[7], 1H), enthält. Das zweite Spektrum entsprach dem einer Mischung aller Tautomere und das dritte wies nur noch Acetophenon und 2 auf. Die Bildung von Indol konnte am besten anhand des charakteristischen Signals bei $\delta = 6.49$ nachgewiesen werden.

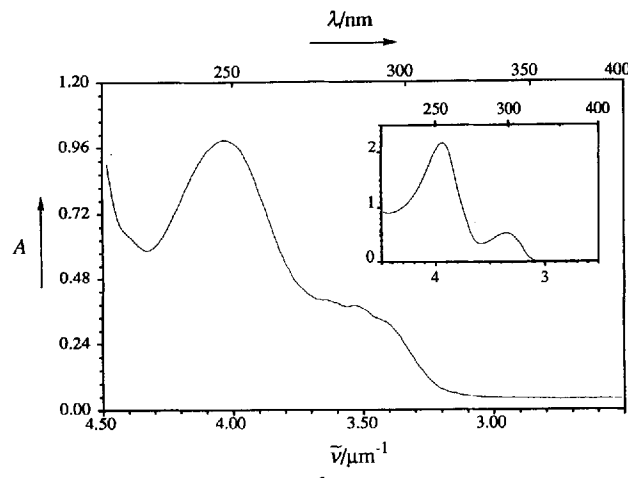
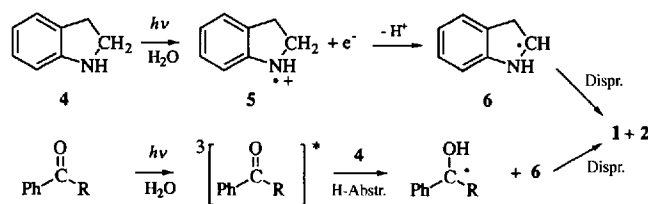


Abb. 1. Absorptionsspektrum von 1 in Ether bei -20°C ; λ_{\max}/nm ($\log \epsilon$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)): 248 (4.0), ca. 290 (3.6). Eingeschobenes Bild: Absorptionsspektrum von 3,3-Dimethyl-3H-indol in Ether bei 25°C ; 255 (4.03), 299 (3.42).

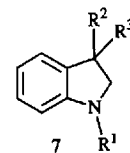
Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale im Bereich aromatischer Protonen ($\delta = 7-8$) waren für eine Analyse zu stark überlagert.

Um das pH-Geschwindigkeitsprofil der Tautomerisierung $1 \rightarrow 2$ reproduzierbar zu bestimmen, versuchten wir, 1 durch Blitzlichtphotolyse in wäßriger Lösung zu erzeugen. Die Norrish-Typ-II-Reaktion von 3 wird jedoch in protischen Lösungsmitteln unterdrückt, vermutlich infolge Stabilisierung eines intramolekularen Ladungstransferzustandes durch Solvation^[8]. Wir setzten daher Indolin (2,3-Dihydroindol, 4) als alternativen photochemischen Vorläufer für 1 ein, da bei Bestrahlung eines Gemisches von 4 und Acetophenon in Ether 2,3-Diphenylbutan-2,3-diol und 2 gebildet werden^[4]. Bei unseren Versuchen erwies sich die Verwendung von Acetophenon für die Photooxidation von 4 zu 2 in wäßriger Lösung als überflüssig. Plausible Mechanismen für die direkte und sensibilisierte Photoreaktion von 4 sind in Schema 3 dargestellt.



Schema 3.

Die Blitzlichtphotolyse von 4 in luftgesättigten wäßrigen Pufferlösungen wurde mit konventionellen Entladungslampen aus Quarz durchgeführt (Pulsbreite bei halber Intensität: 20 μs). Nach dem Blitz baute sich innerhalb von 100 μs eine Absorption unterhalb 320 nm auf, von der ein Teil mit einer Reaktionskinetik erster Ordnung im Millisekundenbereich wieder verschwand. Die Zuordnung der kurzlebigen Absorption zu 3H-Indol 1 basiert auf den nachfolgend beschriebenen Beobachtungen und wird durch die später diskutierten kinetischen Daten gestützt. Die Flanke der Absorptionsbande des Zwischenproduktes fällt mit der von 1 (Abb. 1) zusammen. Variation der Alkylsubstitution (Strukturen 7) gab die mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmecha-



nismus (Schema 3) zu erwartenden Resultate: Kurzlebige Absorptionen, die den entsprechenden 3-*H*-Indolen zugeordnet werden können, wurden auch mit der Aminosäure 2,3-Dihydrotryptophan (7, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_2CHNH_2CO_2H$) und mit 2,3-Dihydroxatol (7, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$) beobachtet, dagegen gaben 3,3-Dimethylindolin (7, $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = CH_3$) und *N*-Methylindolin (7, $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = H$) keine entsprechenden Absorptionen. Das Zwischenprodukt 1 konnte auch durch Reaktion von Indolin mit Benzophenon im angeregten Triplettzustand oder mit OH-Radikalen (aus der Reaktion von Triplett-Benzophenon mit Wasserstoffperoxid im Überschuß) erzeugt und nachgewiesen werden. Die Bildung von 1 aus 4 wurde nur im pH-Bereich von 4.5 bis 9 beobachtet. In stärker sauren Lösungen wird die Reaktion durch Protonierung von 4 ($pK_{a,c} = 5.48 \pm 0.03$)^[9], in basischen Lösungen durch NH-Deprotonierung des Radikalkations 5 unterdrückt (der pK_a -Wert des Radikalkations von Anilin beträgt 7.0)^[10].

Die Zerfallsgeschwindigkeit von 1 hing linear von der Protonen- und von der Pufferkonzentration ab. Bilineare Regression der Geschwindigkeitskonstanten, die mit Essigsäurepuffern erhalten wurden, gegen $[HAc]$ und $[Ac^-]$ als unabhängige Variable zeigte, daß nur die Säure einen signifikanten Beitrag zur Pufferkatalyse liefert. Die Steigungen und die extrapolierten Achsenabschnitte der Pufferverdünnungsreihen bei konstantem Pufferverhältnis sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die aus den Ach-

Tabelle 1. Regressionsanalysen von Pufferverdünnungsreihen für den Zerfall von 1 in wäßriger Lösung bei 25 °C. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von NaCl bei $I = 0.1$ M konstant gehalten. Die Gesamtpufferkonzentrationen lagen im Bereich 0.02–0.1 M.

Puffer	$[HA]/[A]$	$[H^+]/M$ [a]	Zahl der Daten- punkte	Steigung $k_{HA}/(M^{-1} s^{-1})$	Achsenabschnitt $k_{H^+}[H^+]/s^{-1}$
Tris [b]	0.111	8.45×10^{-10}	41	1.9 ± 0.2	<0.01
Tris	9.00	6.83×10^{-8}	55	3.4 ± 0.1	0.37 ± 0.01
Acetat	0.0892	2.51×10^{-6}	55	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^3$	11.7 ± 0.5
Acetat	0.111	3.15×10^{-6}	44	$(2.5 \pm 0.2) \times 10^3$	13.0 ± 0.9
Acetat	0.126	3.55×10^{-6}	57	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^3$	20.4 ± 0.8
Acetat	0.224	6.31×10^{-6}	30	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^3$	37 ± 2
Acetat	0.282	7.95×10^{-6}	41	$(3.6 \pm 0.7) \times 10^3$	54 ± 10
Acetat	0.295	8.31×10^{-6}	34	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^3$	56 ± 4
Acetat	0.502	1.41×10^{-5}	36	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^3$	88 ± 6
Acetat	0.561	1.58×10^{-5}	19	$(3.4 \pm 0.3) \times 10^3$	110 ± 6
Acetat	1.00	2.82×10^{-5}	98	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^3$	186 ± 8

[a] $[H^+]$ wurde anhand der Konzentrationsquotienten $pK_{a,c}(HAc, I = 0.1$ M, 25 °C) = 4.55^[11] und $pK_{a,c}(\text{TrisH}^+, I = 0.1$ M, 25 °C) = 8.12^[12] berechnet. Die berechneten Werte stimmten innerhalb 0.02 logarithmischen Einheiten mit den Meßwerten überein, die mit einer geeichten^[13] Glaselektrode erhalten wurden. [b] Tris = Tris(hydroxymethyl)methylamin.

senabschnitten bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für Pufferkonzentration null waren im zugänglichen pH-Bereich von 4.5 bis 9 streng proportional zu $[H^+]$. Beiträge einer pH-unabhängigen Reaktion waren bis zu den niedrigsten Protonenkonzentrationen nicht erkennbar, $k_0 \leq 0.01$ s⁻¹. Ebenso wenig wurde bei den höchsten Protonenkonzentrationen ($[H^+] \cong 10^{-5}$ M) eine Sättigung der Säurekatalyse beobachtet. Das letzte Ergebnis liefert eine obere Grenze für die NH-Dissoziationskonstante von protoniertem Indol, $pK_a^{NH}(2-H^+) \leq 4.3$, da die Säurekatalyse ein Plateau erreichen sollte, wenn 1 am Stickstoff protoniert wird. Die Geschwindigkeitskonstante der Katalyse durch Essigsäure (gewichteter Durchschnitt der Steigungen der Pufferverdünnungsreihen, Tabelle 1) beträgt $k_{HAc} = (2.2 \pm 0.2) \times 10^3$ M⁻¹ s⁻¹, diejenige der Protonenkatalyse (gewichteter Durchschnitt der Achsenabschnitte dividiert durch

$[H^+]$, Tabelle 1) $k_{H^+} = (4.9 \pm 0.3) \times 10^6$ M⁻¹ s⁻¹. Dies ergibt ein Verhältnis der Katalysekoeffizienten $k_{H^+}/k_{HAc} = (2.2 \pm 0.3) \times 10^3$.

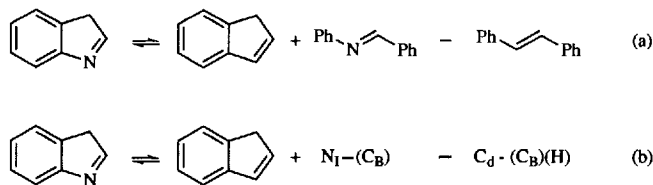
Geschwindigkeitskonstanten für die Dedeuterierung und Deuterierung in 3-Stellung von $[D_1]$ Indol bzw. $[T_1]$ Indol in wäßrigen Essigsäurepuffern bei 25 °C und Ionenstärke $I = 0.1$ M wurden durch Challis und Millar^[12] bestimmt. Das Auftreten allgemeiner Säurekatalyse wurde durch Protonierung am Kohlenstoffatom 3 durch die allgemeine Säure erklärt (Reaktionsbeschleunigung durch Bildung von 2-H⁺, Schema 1). Dieselben Autoren haben mit der Beziehung von Swain et al.^[14a] das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der C3-Deprotonierung bzw. -Dedeuterierung von protoniertem Indol $[D_1]2-H^+$ zu $k_2^H/k_2^D = 5.6 \pm 0.3$ für die Reaktion mit dem Lösungsmittel Wasser und $k_2^H/k_2^D = 5.3 \pm 0.4$ für die Reaktion mit Acetat-Ionen abgeschätzt; sie hielten ausdrücklich fest, daß diese Schätzwerte ohne Berücksichtigung des sekundären Isotopeneffekts erhalten wurden. Zur genaueren Abschätzung benutzen wir die Methode von Kresge und Chiang^[14b], welche $^Dk_2^H/^Hk_2^D = 6.3 \pm 1.3$ für die Reaktion mit Wasser und $^Dk_2^H/^Hk_2^D = 6.2 \pm 1.3$ für die Reaktion mit Acetat-Ionen ergab. Die Geschwindigkeitskonstante der Protonierung von Indol ergibt sich dann aus $^Hk_1^H = (1 + ^Dk_2^H/^Hk_2^D)^{Dk_{beob}} (^Hk_1^H/^Hk_1^D)$. Die kinetischen Daten von Challis und Long für die Dedeuterierung, $^Dk_{beob}$, ermöglichen somit, die Protonierungsgeschwindigkeit von 2 durch freie Protonen, $k_{H^+} = ^Hk_1^H(H^+) = 6.2 \pm 1.6$ M⁻¹ s⁻¹, und durch Essigsäure, $k_{HAc} = ^Hk_1^H(HAc) = (5.2 \pm 1.4) \times 10^{-3}$ M⁻¹ s⁻¹, in Wasser bei 25 °C abzuschätzen. Das Verhältnis der beiden Konstanten beträgt $k_{H^+}/k_{HAc} = (1.2 \pm 0.5) \times 10^3$.

Das Verhältnis der Katalysekoeffizienten muß für die Reaktion $1 \rightleftharpoons 2$ in beiden Richtungen gleich groß sein. Das aus den Daten von Challis und Long bestimmte Verhältnis, $k_{H^+}/k_{HAc} = (1.2 \pm 0.5) \times 10^3$, ist, rein statistisch gesehen, von unserem zuvor angegebenen Wert $(2.2 \pm 0.3) \times 10^3$ signifikant verschieden. Berücksichtigt man jedoch die möglichen systematischen Fehler der beiden völlig unabhängigen Bestimmungen sowie die Notwendigkeit, die Literaturdaten^[12] für den experimentell nicht bekannten sekundären Isotopeneffekt zu korrigieren, so ist die nahe Übereinstimmung befriedigend. Zudem wurde in beiden Arbeiten übereinstimmend gefunden, daß Acetat-Ionen nicht meßbar zur Katalyse durch Essigsäurepuffer beitragen. Diese Resultate unterstützen die Zuordnung der durch Blitzlichtphotolyse von 4 beobachteten kurzlebigen Absorption zu 3-*H*-Indol 1 zusätzlich. Die Gleichgewichtskonstante der Tautomerisierung, $K_T = [1]/[2]$, kann jetzt aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten in beiden Richtungen berechnet werden. Dies ergibt für die durch freie Protonen katalysierte Reaktion $K_T = (1.3 \pm 0.4) \times 10^{-6}$, und für die durch Essigsäure katalysierte Reaktion $K_T = (2.4 \pm 0.7) \times 10^{-6}$. Der Durchschnitt beider Werke beträgt $K_T = (1.7 \pm 0.6) \times 10^{-6}$, $pK_T = 5.8 \pm 0.2$.

Hinman und Lang^[16] haben die C–H-Acidität von protoniertem Indol (2-H⁺), $pK_a = -3.5$, durch spektrophotometrische Bestimmung der Ionisationsverhältnisse in konzentrierten Schwefelsäurelösungen bestimmt. Bunnett und Olson^[17] haben dieselben Daten später unter Verwendung ihrer verbesserten Aciditätsfunktion ausgewertet und so den Wert $pK_a = -2.5$ berechnet. Wir haben dieselben Daten zusätzlich mit der Aciditätsfunktion X von Cox und Yates^[18] ausgewertet und damit denselben Wert erhalten. Demnach dürfte der Wert $pK_a = -2.5$ eine zuverlässige Schätzung für die thermodynamische Aciditätskonstante von 2-H⁺ in wäßriger Lösung sein. Die Aktivitätskoeffizienten von 2-H⁺ und H⁺ werden sich bei Ionenstärke $I = 0.1$ weitgehend aufheben. Wir verwenden daher auch für den Konzentrationsquotient den Wert $pK_{a,c}$.

($I = 0.1 \text{ M}$) = -2.5 ± 0.2 , wobei die angegebene Fehlergrenze unsere Abschätzung der möglichen systematischen Fehler ist. Die N-H-Aciditätskonstante von 2-H^+ läßt sich nun anhand des in Schema 1 dargestellten Kreisprozesses errechnen, $\text{p}K_{\text{a,c}}^{\text{NH}} (I = 0.1 \text{ M}) = \text{p}K_{\text{T}} + \text{p}K_{\text{a,c}}^{\text{CH}} (I = 0.1 \text{ M}) = 3.3 \pm 0.4$. Dieser Wert paßt zu der vorher angegebenen oberen Grenze von 4.3. Zum Vergleich haben wir die Aciditätskonstante von protoniertem 3,3-Dimethyl-3-H-indol bestimmt: $\text{p}K_{\text{a,c}}^{\text{NH}} = 2.85 \pm 0.01$ [9].

Wir haben die Isomerisationsenthalpie $1 \rightarrow 2$ mit den semiempirischen Methoden MNDO [19a], AM1 [19b], und PM3 [19c] des Spartan-Pakets 2.0 berechnet und die Werte $\Delta_{1 \rightarrow 2} H = -9.6$, $+41.8$ bzw. $+78.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten. Viel einfacher und wahrscheinlich zuverlässiger läßt sich die Gasphasenbildungsenthalpie von **1** anhand der in Schema 4 gezeigten isodesmischen Re-



Schema 4.

aktionen abschätzen, wobei zur Berechnung gemäß Reaktion (a) die experimentell bestimmten Bildungsenthalpien von Inden, $\Delta_f H_m^\ominus (\text{g}, 298 \text{ K}) = 163.6 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20a], *trans*-Stilben, $\Delta_f H_m^\ominus (\text{g}, 298 \text{ K}) = 236 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20b], und *N*-Benzylidenanilin, $\Delta_f H_m^\ominus (\text{g}, 298 \text{ K}) = 278.7 \pm 2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20c], und gemäß Reaktion (b) der erste Wert und die Inkremente von Benson [21] für die Gruppen $\text{N}_1\text{-(C}_6\text{H}_5) = 69.9$ und $\text{C}_d\text{-(C}_6\text{H}_5\text{)(H)} = 28.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ verwendet werden. Beide Reaktionen (a) und (b) liefern nahezu identische Schätzungen für die Gasphasenbildungsenthalpie von **1**, $\Delta_f H_m^\ominus (\text{g}, 298 \text{ K}) = 206 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Vergleich mit der Bildungsenthalpie von Indol, $\Delta_f H_m^\ominus (\text{g}, 298 \text{ K}) = 186.6 \pm 4.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ [20a], liefert $\Delta_{1 \rightarrow 2} H = 19 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aus der in dieser Arbeit bestimmten Gleichgewichtskonstante $\text{p}K_{\text{T}} = 5.8 \pm 0.2$ ergibt sich $\Delta_{1 \rightarrow 2} G^\ominus (\text{aq}, 298 \text{ K}) = 33 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die freie Reaktionsenthalpie in wäßriger Lösung.

Wir fassen zusammen: Das bisher nicht nachgewiesene 3-H-Isomer von Indol ist in schwach basischer wäßriger Lösung bemerkenswert stabil ($\tau \cong 100 \text{ s}$ bei $\text{pH} \cong 9$ und 25°C). Die Gleichgewichtskonstante der Tautomerisierung von Indol **2** zu 3-H-Indol **1** beträgt $\text{p}K_{\text{T}} = 5.8 \pm 0.2$ in wäßriger Lösung, d. h. die Gleichgewichtskonzentration von **1** liegt im Bereich von 1 bis 2 ppm. Die Tautomerisierung wird durch Säure und, weniger effizient, durch Base katalysiert. Die katalytischen Koeffizienten für die Reaktion $1 \rightarrow 2$ betragen $k_{\text{H}^+} = (4.9 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ und $k_{\text{OH}^-} \cong 1 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [22].

Eingegangen am 27. Dezember 1993 [Z 6583]

- [1] R. J. Sundberg, *The Chemistry of Indoles*, Academic Press, New York, 1970, S. 1–82.
- [2] B. C. Challis, E. M. Millar, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* **1972**, 1618–1624, 1625–1628.
- [3] A. N. Lane, K. Kirschner, *Eur. J. Biochem.* **1983**, 129, 571–582; R. S. Phillips, E. W. Miles, L. A. Cohen, *Biochemistry* **1984**, 23, 6228–6234; *J. Biol. Chem.* **1985**, 260, 14665–14670; R. S. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 727–730.
- [4] J. Hill, M. M. Zakaria, D. Mumford, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* **1983**, 2455–2458.
- [5] Y. Chiang, A. J. Kresge, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6392–6395.
- [6] A. H. Jackson, P. P. Lynch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1215–1219.
- [7] Die geminalen Kopplungen waren nicht aufgelöst; bei verwandten Enolen betragen sie $J_{\text{gem}} \cong 1 \text{ Hz}$: B. Capon, B.-Z. Guo, F. C. Kwok, A. K. Siddhanta, C. Zucco, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 135–140.

- [8] P. J. Wagner, A. E. Kemppainen, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3085–3087; A. Padwa, W. Eisenhardt, R. Gruber, D. Pashayan, *ibid.* **1969**, 91, 1857–1859; P. J. Wagner, T. Jellinek, *ibid.* **1971**, 93, 7328–7330; P. J. Wagner, D. A. Ersfeld, *ibid.* **1976**, 98, 4515–4518.
- [9] Die Titrationen wurden bei $25.0 \pm 0.1^\circ \text{C}$ in Gegenwart eines geeigneten Puffers (Essigsäure für **4**, Chloressigsäure für 3,3-Dimethyl-3-H-indol) durchgeführt. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von NaCl bei $I = 0.1 \text{ M}$ konstant gehalten. Anpassung der durch Faktoranalyse reduzierten spektrophotometrischen Daten mit der Methode kleinster Fehlerquadrate wurde mit dem Programm SPECFIT ausgeführt: H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta* **1985**, 32, 95–101, 257–264. Die resultierenden Aciditätskonstanten sind Konzentrationsquotienten $k_{\text{a,c}}$ bei $I = 0.1 \text{ M}$.
- [10] E. J. Land, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, 59, 2027–2037.
- [11] M. Kilpatrick, R. D. Eanes, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 586–587.
- [12] R. G. Bates, H. B. Hetzer, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 667–671.
- [13] H. Sigel, A. D. Zuberbühler, O. Yamauchi, *Anal. Chim. Acta* **1991**, 255, 63–72.
- [14] a) C. G. Swain, E. C. Stivers, J. F. Reuwer, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5885–5893. b) Die Berücksichtigung des sekundären Isotopeneffekts erfolgte in enger Anlehnung an A. J. Kresge, Y. Chiang, *ibid.* **1967**, 89, 4411–4417: Aus dem Verhältnis der Gleichungen (11) und (13) dieser Arbeit erhält man durch wiederholte Verwendung der Beziehung von Swain, $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})^{1.442} = k_{\text{H}}/k_{\text{T}}$, die Gleichung $(^1k/^2k)_{\text{beob.}} = (^1k_{\text{H}}/^2k_{\text{H}})^{0.442} (1+x)/(1+x^{1.442})$, die für $x \equiv (^2k_{\text{H}}/^1k_{\text{H}})$ gelöst wird. Die angegebenen Fehlerbereiche basieren auf den Standardabweichungen der experimentellen Daten [2] und auf dem angenommenen [15] Bereich für den sekundären Isotopeneffekt für die Protonierung von **2**, $^2k_{\text{H}}/^1k_{\text{H}} = 1.15 \pm 0.05$.
- [15] A. Streitwieser, Jr., R. H. Jagow, R. C. Fahey, S. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2326–2332; E. A. Halevi, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1963**, 1, 109–221.
- [16] R. L. Hinman, J. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3796–3806.
- [17] J. F. Bunnett, F. P. Olson, *Can. J. Chem.* **1966**, 44, 1899–1916.
- [18] R. A. Cox, K. Yates, *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 2225–2243; R. A. Cox, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 27–31.
- [19] a) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899–4907, 4907–4917; b) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *ibid.* **1985**, 107, 3902–3909; c) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209–220, 221–264.
- [20] a) J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970; b) E. S. Domalski, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 1637–1678; c) J. J. Kirchner, W. E. Acree, Jr., G. Pilcher, L. Shao-feng, *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, 18, 793–799.
- [21] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1976.
- [22] Die Geschwindigkeitskonstante für die Katalyse durch Hydroxid-Ionen wurde aus dem Koeffizient für die basenkatalysierte Dedeutrierung von **2** [2] und der Gleichgewichtskonstante K_{T} berechnet.

Synthese, Strukturen und Reaktionen zweier Bis(diaminostannylene) und eines Bis(diaminogermylens) mit zentralem C_6 -Ring**

Holger Braunschweig, Peter B. Hitchcock, Michael F. Lappert* und Luc J.-M. Pierssens

Thermisch stabile, carbenanalogue, dikoordinierte Verbindungen der schweren Elemente M der Gruppe 14, Ge, Sn und Pb, waren bis vor etwa zwanzig Jahren unbekannt. Seither wurden eine Reihe von einkernigen, homoleptischen Verbindungen des Typs MX_2 beschrieben, die thermisch stabil, aber hochreaktiv, farbig und diamagnetisch sind und bei denen der η^1 gebundene Ligand X^- sterisch anspruchsvoll ist und keine β -Wasserstoffatome aufweist. Einige dieser Verbindungen mit $\text{X} = \text{NR}_2$ [1, 2], OAr [3] und SR [4] wurden röntgenographisch charakterisiert;

[*] Prof. M. F. Lappert, Dr. H. Braunschweig, Dr. P. B. Hitchcock, L. J.-M. Pierssens
School of Chemistry and Molecular Sciences
University of Sussex
GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 273/67-7196

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Stipendium für H. B.) und dem Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Dr. B. Mathieu für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren.