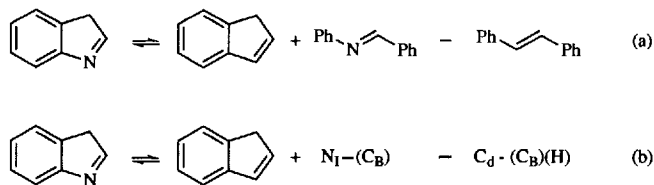


($I = 0.1 \text{ M}$) = -2.5 ± 0.2 , wobei die angegebene Fehlergrenze unsere Abschätzung der möglichen systematischen Fehler ist. Die N-H-Aciditätskonstante von 2-H^+ läßt sich nun anhand des in Schema 1 dargestellten Kreisprozesses errechnen, $\text{p}K_{\text{a,c}}^{\text{NH}} (I = 0.1 \text{ M}) = \text{p}K_{\text{T}} + \text{p}K_{\text{a,c}}^{\text{CH}} (I = 0.1 \text{ M}) = 3.3 \pm 0.4$. 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-(C}_6\text{H}_5\text{)(H)} = 28.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 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

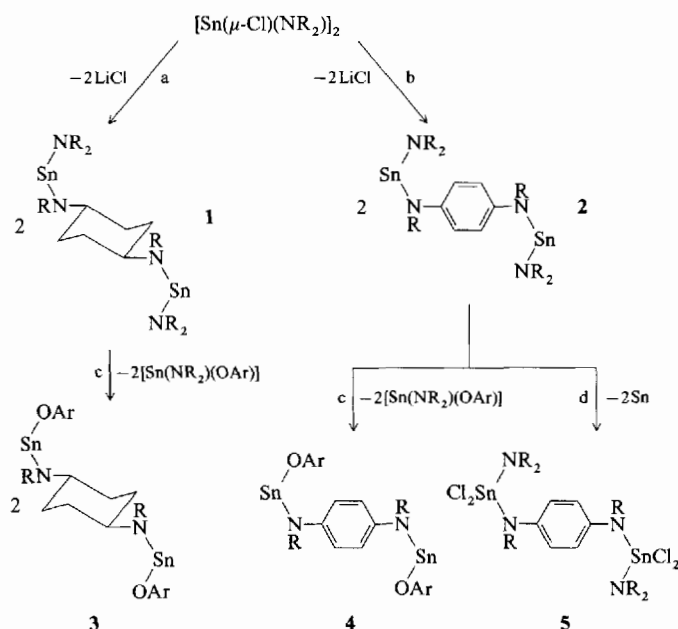
Thermisch stabile, carbenanalogue, dikoordinierte Verbindungen der schweren Elemente M der Gruppe 14, Ge, Sn und Pb, waren bis vor etwa zwanzig Jahren unbekannt. Seither wurden eine Reihe von einkernigen, homoleptischen Verbindungen des Typs MX_2 beschrieben, die thermisch stabil, aber hochreaktiv, farbig 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.

Verbindungen des Typs $M'(CHR_2)_2$ ($M' = Ge, Sn$) zeigen in der Gasphase dieselbe V-förmige Struktur ($X-M'-X = 88-105^\circ$)^[5], liegen jedoch im Kristall dimer (*trans*- M'_2X_4) vor^[6]. Vor kurzem wurden die ersten heteroleptischen Stannylene des Typs $SnXX'$ beschrieben, darunter das strukturell charakterisierte $[Sn(NR_2)(OAr)]$ ^[7a] sowie das Germyn $[Ge(CR_3)(CHR_2)]$ ^{[7b][*]}.

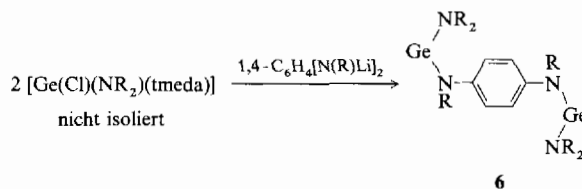
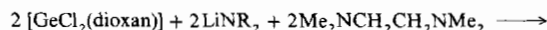
Wir konnten nun zweikernige Verbindungen des Typs $XM'-Z-M'X$ herstellen, wobei als verbrückende Gruppe Z^{2-} entweder *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*trans*-1,4-cyclohexandiamido-Liganden oder die entsprechenden aromatischen 1,4-Benzoldiamido-Liganden eingesetzt wurden. Die Synthese solcher heteroleptischer Bisstannylene **1** und **2** ($X = NR_2$) ist in Schema 1



Schema 1. Synthese der Bis(diaminostannylene) **1** und **2** und ihre Überführung in die Bis(aryloxy)stannylene **3** bzw. **4** und in die Bis(diamido(dichloro)zinn(IV))-Verbindung **5**. Reagentien und Bedingungen: a) $1,2-C_6H_{10}[N(R)Li]_2$ [aus *trans*-1,4- $C_6H_{10}(NHR)_2$], C_6H_4 , $25^\circ C$, 2 h; b) wie a) nur mit 1,4- $C_6H_4[N(R)Li]_2$ [10]; c) NMR-Experiment (für **3**), $2Sn(OAr)_2$, Toluol, $25^\circ C$, 16 h; d) NMR-Experiment, $2SnCl_2$, Et_2O , C_6D_6 , $20^\circ C$, 7 d.

wiedergegeben. Sowohl **1** als auch **2** lassen sich mit $Sn(OAr)_2$ in die korrespondierenden Aryloxide $[(ArO)M'-Z-M'(OAr)]$ **3** bzw. **4** überführen^[3]; diese metathetische Austauschreaktion wird auch zwischen $Sn(NR_2)_2$ und $Sn(OAr)_2$ unter Bildung von $[Sn(NR_2)(OAr)]$ ^[11] beobachtet. Während $Sn(NR_2)_2$ und $SnCl_2$ zu $[Sn(\mu-Cl)(NR_2)_2]$ reagieren^[8], führt die Umsetzung von **2** mit $SnCl_2$ jedoch völlig überraschend zu den Redoxprodukten **5** und Zinn. Die einzige bekannte Analogreaktion ist die zwischen $Sn(CHR_2)_2$ und $SnCl_2$ unter Bildung von $[Sn(CHR_2)_2Cl_2]$ und Zinn^[5].

Obwohl bisher kein Germanium-Analogon zu $[Sn(\mu-Cl)(NR_2)_2]$ beschrieben worden ist, verläuft die in Schema 2 beschriebene Reaktion zum Bisgermylen **6** (tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$) vermutlich über dieses Intermediat. Einige Daten der Verbindungen **1–6** sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Bildung von **1** und **5** konnte jeweils ^{119}Sn -NMR-spektroskopisch verfolgt werden, da beide Verbindungen $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR-Signale mit charakteristischen chemischen Verschiebungen aufweisen, die sich deutlich von denen möglicher Nebenprodukte unterscheiden. **1**, **2**, **4** und **6** wurden auch



Schema 2. Synthese des Bis(diaminogermylens) **6**.

anhand ihrer 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie ihrer Elementaranalysen, **1**, **2** und **4** darüber hinaus auch anhand ihrer ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren charakterisiert (Isomerieverschiebungen: $2.92 \pm 0.6 \text{ mm s}^{-1}$, Quadrupolaufspaltungen: $3.21 \pm 0.15 \text{ mm s}^{-1}$).

Tabelle 1. Einige analytische und spektroskopische Daten von **1–6**. 1H -NMR: 360 MHz, 305 K, C_6D_6 ; $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR: 186.42 MHz, 300 K, C_6D_6 [a].

1 : gelb; 46 % Ausb.; $\delta[^{119}Sn\{^1H\}] = 694$; $\delta(^1H) = 0.25$ (s, 36 H; $SiMe_3$), 0.43 (s, 18 H; $SiMe_3$), 1.76–1.78 (m, 4 H; CH_2), 1.85–1.88 (m, 4 H; CH_2), 4.85 (br., 2 H; CH)
2 : orange; 70 % Ausb.; $\delta[^{119}Sn\{^1H\}] = 606$; $\delta(^1H) = 0.10$ (s, 36 H; $SiMe_3$), 0.28 (s, 18 H; $SiMe_3$), 6.72 (s, 4 H; C_6H_4)
3 [b]: orange; 100 % Ausb.; $\delta[^{119}Sn\{^1H\}] = 283$
4 : gelb; 50 % Ausb.; $\delta[^{119}Sn\{^1H\}] = 173$; $\delta(^1H) = -0.86$ (s, 18 H; $SiMe_3$), 1.19 (s, 6 H; Me), 6.65 (s, 4 H; C_6H_4), 6.86 (s, 4 H; C_6H_2)
5 [b]: gelb; 100 % Ausb.; $\delta[^{119}Sn\{^1H\}] = 61.1$
6 : orange; 77 % Ausb.

[a] $\delta[^{119}Sn\{^1H\}]$ -Werte für $Sn(NR_2)_2$ bei 283 K 766, für $Sn(OAr)_2$ –192, für $Sn(NR_2)(OAr)$ 277, für $[Sn(\mu-Cl)(NR_2)_2]$ 138. [b] NMR-Experiment, Substanz nicht als Feststoff isoliert.

Die Strukturen der kristallinen Bisstannylene **1** (Abb. 1) und **2** (vgl. Abb. 2) sowie des Bisgermylens **6** (isomorph mit **2**) (Abb. 2)^[9] zeigen, daß die beiden $M'(NR_2)$ -Einheiten *trans* angeordnet sind. Der Winkel zwischen dem aromatischen Ring und der Ebene $M'-N(1)-Si(1)$ in **2** und **6** beträgt 83° . Diese Konformation wird vermutlich auch in Lösung (C_6D_6) beibehalten, denn die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren weisen nur eine CH_2 (**2** und **6**) oder CH_2 -Umgebung (**1**) für den entsprechenden sechsgliedrigen Ring auf; als alternative Interpretation wäre ei-

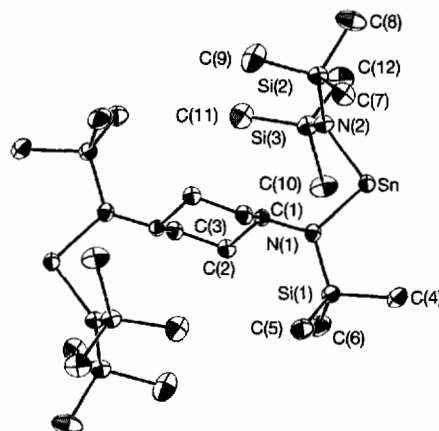


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: $Sn-N(1)$ 2.062(2), $Sn-N(2)$ 2.117(2), $N(1)-C(1)$ 1.482(3); $N(1)-Sn-N(2)$ 99.78(8), $Sn-N(2)-Si(2)$ 116.3(1), $Sn-N(1)-C(1)$ 120.7(2).

[*] Im ganzen Beitrag steht R für $SiMe_3$ und Ar für 2,6-*t*Bu₂-4-MeC₆H₂.

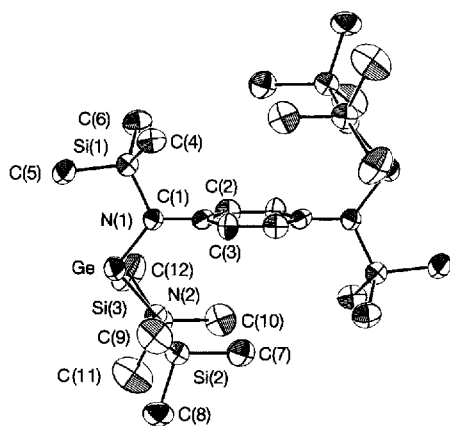


Abb. 2. Molekülstrukturen von **2** und **6** (abgebildet) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]; Werte für **6** in Klammer: M'-N(1) 2.066(6) [1.855(2)], M'-N(2) 2.082(7) [1.885(5)], N(1)-C(1) 1.449(11) [1.444(9)]; N(1)-M'-N(2) 101.8(3) [104.7(2)], M'-N(2)-Si(2) 115.3(4) [116.8(3)], M'-N(1)-C(1) 124.8(5) [126.1(4)].

ne auf der NMR-Zeitskala schnelle Rotation um die C-N-Bindungen denkbar. Die M'-N-Abstände und N-M'-N-Winkel sind vergleichbar mit denen in kristallinem $\text{Sn}(\text{NR}_2)_2$ [2.096(1), 2.088(6) Å; 104.7(2)°]^[2] und denen in kristallinem $\text{Ge}(\text{NR}_2)_2$ [1.878(5), 1.873(5) Å; 107.1(2)°]^[1]. In **2** und **6** ist die M'-N(Aryl)-Bindung deutlich kürzer als die M'-N(R_2)-Bindung; letztere ist geringfügig kürzer als die entsprechenden Bindungen in $\text{M}'(\text{NR}_2)_2$.

Die neuen verbrückenden Liganden 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NR})_2$ könnten in der Koordinationschemie nützlich sein, insbesondere bei der Fragestellung, ob die stickstoffgebundenen metallhaltigen Einheiten miteinander „kommunizieren“ können, was bei aromatischen Verbindungen durchaus denkbar wäre.

Experimentelles

2: 1,4-Bis(trimethylsilylamino)benzol [12] (8.0 g, 31 mmol) in 70 mL Hexan wird bei 25 °C mit 2 Äquiv. $n\text{BuLi}$ (in n -Hexan, 41 mL, 62 mmol) behandelt. Die Mischung wird 12 h gerührt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{R})\text{Li}]_2$ als gelber Feststoff zurückbleibt (8.1 g, 98%). Dieser (1.3 g, 4.92 mmol) wird bei 25 °C mit $[\text{Sn}(\mu\text{-Cl})(\text{NR}_2)_2]$ [8] (3.09 g, 4.92 mmol) in 40 mL n -Hexan umgesetzt, die Mischung 2 h gerührt und filtriert. Flüchtige Komponenten werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 10 mL Diethylether extrahiert. Nach 2 d werden bei -30 °C orange Kristalle von **2** isoliert (2.78 g, 70%); korrekte Elementaranalyse.

1 und **6**: Wie für **2** beschrieben, jedoch mit $\text{trans-1,4-C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{R})\text{Li}]_2$ und $[\text{Sn}(\mu\text{-Cl})(\text{NR}_2)_2]$ (**1**) oder mit 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{R})\text{Li}]_2$ und $[\text{GeCl}(\text{NR}_2)(\text{tmada})]$ (**6**) hergestellt. **6** entsteht in Form farbloser Kristalle (2.86 g, 86%) durch Mischen von $[\text{GeCl}_2(\text{dioxan})]$ (2.00 g, 8.64 mmol) mit LiNR_2 (1.45 g, 8.64 mmol) und $[(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2(\text{tmada})]$ (1.00 g, 17.28 mmol) in 30 mL Et_2O (16 h, 25 °C) nach Entfernen der flüchtigen Komponenten im Vakuum und nach Extraktion mit Toluol/Hexan (1:1).

4: Zu **2** (1.5 g, 19.00 mmol) und $\text{Sn}(\text{OAr})_2$ (2.1 g, 37.0 mmol) werden bei 25 °C 40 mL Toluol gegeben. Die hellbraune Reaktionsmischung wird 16 h gerührt, dann filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedunstet und gekühlt (-5 °C), wobei kristallines **4** (0.86 g, 50%) erhalten wird; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 13. Januar 1994 [Z 6614]

- [1] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, P. P. Power, M. M. Olmstead, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 203.
- [2] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 639.
- [3] B. Çetinkaya, I. Gümrükçü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2088.
- [4] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways, E. L. Weinberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1492.
- [5] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551.

- [6] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [7] a) H. Braunschweig, R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1311; b) P. Jutzi, A. Becker, H. G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1991**, 10, 1647.
- [8] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, B. S. Jolly, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1302.
- [9] Kristalldaten von **1**: $M = 814.7$, triklin $P\bar{1}$, $a = 8.448(3)$, $b = 10.273(4)$, $c = 12.160(5)$ Å, $\alpha = 100.63(3)$, $\beta = 106.73(3)$, $\gamma = 92.53(3)^\circ$, $V = 988.0$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.37$ g cm⁻³, $F(000) = 420$, $\mu = 14.7$ cm⁻¹, $T = 173$ K. 3241 unabhängige Reflexe, $R = 0.027$, $R_w = 0.040$, $S = 1.6$, 163 Parameter. **2**: $M = 808.7$, monoklin, $C2/c$ (Nr. 15), $a = 10.891(2)$, $b = 14.229(3)$, $c = 25.747(5)$ Å, $\beta = 94.08(1)^\circ$, $V = 3979.7$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.35$ g cm⁻³, $F(000) = 1656$, $\mu = 14.6$ cm⁻¹, $T = 293$ K. 1924 unabhängige Reflexe, $R = 0.058$, $R_w = 0.074$, $S = 2.1$, 163 Parameter. **6**: $M = 716.5$, monoklin, $C2/c$ (Nr. 15), $a = 10.698(5)$, $b = 14.317(8)$, $c = 25.592(7)$, $\beta = 93.39(3)^\circ$, $V = 3912.7$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.22$ g cm⁻³, $F(000) = 1512$, $\mu = 17.1$ cm⁻¹, $T = 293$ K. 3597 unabhängige Reflexe, $R = 0.056$, $R_w = 0.065$, $S = 1.7$, 163 Parameter. Meßbereich jeweils $2 < \theta < 25^\circ$, monochromatisierte MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Strukturlösung mit Schweratommethoden (SHELXS 86 [10]) mit $I \geq 2\sigma I$. Absorptionskorrektur mit DIFABS [11]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford, **1985**, S. 175.
- [11] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158.
- [12] L. Birkoff, H. P. Kuhltal, A. Ritter, *Chem. Ber.* **1969**, 93, 2810.

Die Bestimmung größter deckungsgleicher Teilstrukturen mit einem genetischen Algorithmus: Anwendung in der Syntheseplanung und zur strukturellen Analyse biologischer Aktivität

Markus Wagener und Johann Gasteiger*

In der Chemie müssen häufig die Strukturen zweier Verbindungen verglichen werden: bei der Analyse biologischer Aktivität, der Suche nach geeigneten Ausgangsmaterialien für die Synthese einer Zielverbindung, der Aufklärung von Biosynthesewegen sowie der Bestimmung der direkt an einem Reaktionsgeschehen beteiligten Atome und Bindungen. Eine wesentliche Hilfe ist dabei die Bestimmung der größten Teilstruktur, die den zu vergleichenden Molekülen gemeinsam ist (maximum common substructure, MCSS). Dementsprechend spielt die MCSS-Suche eine wichtige Rolle in der computerunterstützten Verarbeitung chemischer Information.

Dies spiegelt sich auch in der großen Zahl von Arbeiten wider, in denen Lösungen des MCSS-Problems vorgeschlagen werden^[1]. Alle Verfahren beruhen letztlich darauf, die Menge der möglichen Lösungen zu durchmustern, wobei unterschiedliche Heuristiken zur Begrenzung der Suche eingesetzt werden. Wir zeigen hier, daß das MCSS-Problem alternativ mit einem genetischen Algorithmus gelöst werden kann. Dadurch läßt sich die zeitaufwendige systematische Suche vermeiden, was besonders bei größeren Strukturen von Vorteil ist.

Genetische Algorithmen (GA) sind Optimierungsverfahren, die Mechanismen imitieren, mit denen sich die Natur an eine sich ändernde Umgebung anpaßt^[2]. Für ein gegebenes Problem

[*] Prof. Dr. J. Gasteiger, Dr. M. Wagener
Computer-Chemie-Centrum der Universität Erlangen-Nürnberg
Nägelbachstraße 25, D-91052 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-6566