

bundenen Neu5Ac, d.h. zugleich die analytische Ausbeute der Umsetzung, läßt sich nach Durchlauf einer mit 5 mM Phosphatpuffer bei pH 6.9 verdünnten Probe durch eine Pasteurpipette mit Dowex 1×8 (200–400 mesh/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ermitteln. Am Ionen-austauscher bleiben Neu5Ac und CMP-Neu5Ac haften, so daß die im Produkt enthaltene Neu5Ac nach Säurespaltung mit der Thiobarbitursäuremethode bestimmt werden kann. Die Summe aus Neu5Ac im Produkt **3** und in CMP-Neu5Ac läßt sich nach Umsetzung der Reaktionsmischung mit NaBH<sub>4</sub> durch nachfolgende Säurespaltung und Thiobarbitursäureassay bestimmen. Dabei wird Neu5Ac zum entsprechenden Alditol reduziert, das mit Thiobarbitursäure keine Farbreaktion gibt. Die Befunde ermöglichen eine Optimierung des Reaktionsverlaufs und eine Bestimmung der analytischen Ausbeute. Dieses Multienzymsystem dürfte auf weitere Transsialylierungsreaktionen anwendbar sein, bei denen sowohl Sialyltransferasen als auch Sialidasen notwendig sind.

Zur sequentiellen Synthese komplexer Heterooligosaccharide eignen sich also Multienzymreaktionen mit integrierter Cofaktorregenerierung. Außerdem ließ sich nachweisen, daß auch Enzyme mit sehr unterschiedlichen pH-Optima verwendet werden können. Die Ergebnisse weisen neue Perspektiven für die Ein-topfsynthese von Glycosiden aus drei bis vier Glycosyleinheiten.

#### Experimentelles

Enzymatische Synthese von **3**: Neu5Ac (70 µmol; 0.7 mL einer 0.1 M Lösung mit NaHCO<sub>3</sub> auf pH 7.5 neutralisiert), CMP (50 mg, 100 µmol), ATP (5 µmol), CTP (0.5 µmol), Phosphoenolpyruvat (K-Salz, 300 mg, 200 µmol), **1** (150 mg, 0.7 mmol), *p*-Nitrophenyl- $\beta$ -D-galactopyranosid (300 mg, 1 mmol), MnCl<sub>2</sub> (60 µmol; 60 µL einer 1 M Lösung), MgCl<sub>2</sub> (0.12 mmol; 120 µL einer 1 M Lösung), KCl (0.2 mmol; 200 µL einer 1 M Lösung), Na-Kakodylat-Puffer (1 mL; 0.25 M, pH 7.5 mit 2% Triton-X-100) wurden gemischt und mit H<sub>2</sub>O auf etwa 5 mL verdünnt; der pH-Wert wurde mit NaOH auf 7.5 eingestellt. Es wurden die folgenden Enzyme zugegeben: Myokinase aus Schweinemuskel (EC 2.7.4.3, 600 U), Pyruvat-Kinase (EC 2.7.1.40, 1200 U), Anorganische Phosphatase (EC 3.6.1.1, 5 U), CMP-Neu5Ac-Synthase aus Kalbshirn immobilisiert an CNBr-Sepharose [20] (EC 2.7.7.43, 1 U),  $\beta$ -Galactosidase (aus Rinderhoden [14], EC 3.2.1.23, 1.5 U),  $\alpha$ -2,3-Sialyltransferase (aus Schweineleber, EC 2.4.99, 0.1 U) [9, 17, 22]. Die Mischung wurde mit Wasser auf 10 mL verdünnt. Nach 16 h Inkubation bei 37 °C wurden weitere *p*-NP-Gal (300 mg, 200 µmol) und  $\beta$ -Galactosidase (0.7 U) zugegeben und der pH erneut auf 7.5 eingestellt; nach weiteren 24 h wurden Neu5Ac (40 µmol), CMP-Neu5Ac-Synthase (0.2 U) und Sialyltransferase (0.07 U) zugefügt. Die Zugabe von Sialyltransferase (0.07 U) wurde nach weiteren 24 h wiederholt und die Reaktion nach insgesamt 82 h abgebrochen. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, dann wurden etwa 7 mL Dowex 1×2 (200–400 mesh) (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, äquilibriert in 5 mM NaPi-Puffer bei pH 6.9) zugegeben. Nach 20 min wurde der Überstand gewonnen und der Ionen austauscher mit 15 mL äquilibriertem Puffer nachgewaschen. Durch dieses Verfahren werden freie Neu5Ac, CMP-Neu5Ac und *p*-Nitrophenol entfernt. Die gesammelten Eluate wurden bis auf etwa 2 mL lyophilisiert und der Rückstand über eine Säule (4 × 100 cm) BioGel P2 (200–400 mesh) mit Wasser eluiert. Die Fraktionen mit dem Trisaccharid (Refraktionsindex, Thiobarbitursäure-Assay [21]) wurden gesammelt und lyophilisiert. Bezugens auf Neu5Ac ergab sich eine analytische Ausbeute von 45%, die Ausbeute an isoliertem **3** belief sich auf 27 mg (36%). – **3**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O; Gleichgewicht in Wasser:  $\alpha$ : $\beta$  = 5:4);  $\delta$  = 1.72 (t, 0.56 H, J<sub>3'a,4'</sub> = J<sub>3'a,3'e</sub> = 12.2 Hz, H-3'a- $\beta$ -Anomer), 1.73 (t, 0.44 H, J<sub>3'a,4'</sub> = J<sub>3'a,3'e</sub> = 12.2 Hz, H-3'a- $\alpha$ -Anomer), 1.97 (s, 3 H, 5'-NAC), 1.99 (s, 1.7 H, 2'-NAC- $\beta$ -Anomer), 1.99 (s, 1.3 H, 2'-NAC- $\alpha$ -Anomer), 2.69 (dd, 1 H, J<sub>3'e,4'</sub> = 4.1 Hz, H-3'e), 4.44 (d, 0.44 H, J<sub>1',2</sub> = 7.6 Hz, H-1'- $\beta$ -Anomer), 4.51 (d, 0.56 H, J<sub>1',2</sub> = 7.6 Hz, H-1'- $\alpha$ -Anomer), 4.63 (d, 0.44 H, J<sub>1',2</sub> = 9.2 Hz, H-1'- $\beta$ -Anomer), 5.17 (d, 0.56 H, J<sub>1',2</sub> = 4.1 Hz, H-1'- $\alpha$ -Anomer). Die Daten stehen mit denen des früher publizierten Spektrums (250 MHz) [9] von **3** in Einklang.

Eingegangen am 15. November 1994 [Z 7479]

**Stichworte:** Enzymkatalyse ·  $\beta$ -Galactosidase · Oligosaccharidsynthesen · Sialyltransferase · T-Antigen

- [1] J. B. Lowe, L. M. Stolman, R. P. Nair, T. L. Berhend, R. M. Marks, *Cell* **1990**, *63*, 475–484; T. Feizi, *Trends Biochem. Sci.* **1991**, *16*, 84–86.
- [2] R. Schauer, *Sialic Acid Chemistry, Metabolism and Function*, Springer, Wien, 1982, zit. Lit.; *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1982**, *40*, 131–234; *Methods Enzymol.* **1987**, *138*, 132–161.
- [3] G. Ashwell, J. Hartfort, *Annu. Rev. Biochem.* **1982**, *51*, 531–554.

- [4] T. A. Springer, L. A. Lasky, *Nature* **1991**, *349*, 196–197; C. Foxal, S. R. Watson, B. Dowbenko, C. Fennie, L. A. Lasky, M. Kiso, A. Hasagawa, D. Asa, B. K. Brandley, *J. Cell Biol.* **1992**, *117*, 895–902.
- [5] S. Hakomori, *Annu. Rev. Immunol.* **1984**, *2*, 103–126; A. M. Cohen, A. Alilaouf, M. Djalldetti, K. Weigl, N. Lehrer, H. Levinski, *Eur. J. Haematol.* **1989**, *43*, 191–194; F. Dall'Olio, N. Mallagoli, G. DeStefan, F. Minni, D. Marrano, F. Serafini, *Int. J. Cancer* **1989**, *44*, 434–439; J. C. Jamieson, G. McCaffrey, P. G. Harder, *Comp. Biochem. Physiol. B* **1993**, *105*, 29–33.
- [6] G. F. Springer, *Science* **1984**, *224*, 1198–1206.
- [7] O. Prokop, G. Uhlenbrück, *The Thomsen Phenomenon in Human Blood and Serum Groups*, MacLaren, London 1969, S. 102–110; G. Uhlenbrück, G. I. Pardoe, G. W. G. Bird, *Z. Immunitätsforsch. Allg. Klin. Immunol.* **1969**, *38*, 423–433; Y. Ito, J. J. Gaudino, J. C. Paulson, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 753–762.
- [8] P. O. Livingston, *Curr. Opinion Immunol.* **1992**, *4*, 624–629; J. Cohen, *Science* **1993**, *262*, 841–843.
- [9] A. Lubineau, C. Augé, P. Francois, *Carbohydr. Res.* **1992**, *228*, 137–144.
- [10] J. Thiem, W. Treder, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1096–1097; S. Sabesan, J. C. Paulson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2068–2080.
- [11] C. Augé, C. Mathieu, C. Merienne, *Carbohydr. Res.* **1986**, *151*, 147–156; J. Thiem, T. Wiemann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1184–1185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1163–1164; Y. Ichikawa, G.-J. Shen, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4698–4700.
- [12] P. Stanger, W. Treder, J. Thiem, *Glycoconjugate J.* **1993**, *10*, 26–33.
- [13] A. Lubineau, H. Bienaymé, *Carbohydr. Res.* **1991**, *212*, 267–271.
- [14] L. Hedby, E. Johansson, K. Mosbach, P.-O. Larsson, *Carbohydr. Res.* **1989**, *186*, 217–223.
- [15] J. J. Distler, G. W. Jourdian, *J. Biol. Chem.* **1973**, *248*, 6772–6780.
- [16] G. F. Herrmann, Y. Ichikawa, C. Wandrey, F. C. A. Gaeta, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3091–3094.
- [17] C. Augé, R. Fernandez-Fernandez, C. Gautheron, *Carbohydr. Res.* **1990**, *200*, 257–268.
- [18] R. Schauer, M. Wember, C. Ferreira do Amaral, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1972**, *353*, 883–886.
- [19] V. Křen, *Biotechnol. Lett.* **1992**, *14*, 769–772; V. Křen, M. Flieger, P. Sajdl, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1990**, *32*, 645–650.
- [20] S. David, C. Augé, C. Gautheron, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1991**, *49*, 175–237.
- [21] L. Warren, *J. Biol. Chem.* **1959**, *234*, 1971–1975.
- [22] W. Gillespie, S. Kelm, J. C. Paulson, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 21004–21010.

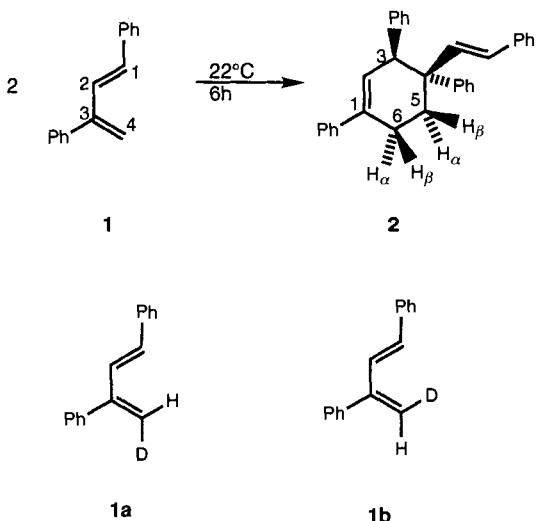
#### Supra,supra-faciale [4 + 2]-Dimerisierung von (E)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien: Hinweis auf einen konzertierten Mechanismus

Johann Mulzer\* und Katja Melzer

Der stereochemische Verlauf der Dimerisierung von 1,3-Butadien und seinen Derivaten ist während der letzten zwanzig Jahre intensiv untersucht worden, allerdings mit widersprüchlichen Ergebnissen: Stephenson et al.<sup>[1]</sup> stellten eine auf 90% verringerte Stereoselektivität fest, die sie mit einer Konkurrenz zwischen der erlaubten [4<sub>s</sub> + 2<sub>s</sub>] - und der verbotenen [4<sub>s</sub> + 2<sub>a</sub>] -Addition im Verhältnis 9:1 interpretierten. Nach einer neueren Analyse von Klärner et al.<sup>[2, 3]</sup> weist die Reaktion allerdings eine Stereoselektivität von 97% auf! Zum gleichen Ergebnis kamen Berson und Malherbe<sup>[4]</sup> bei Untersuchungen von Piperylen. Aufgrund dieser Befunde wurde ein konzertierte Prozeß für die Dimerisierung von Butadien postuliert, mit dem mehrstufige Prozesse in geringem Umfang konkurrieren. In ähnlicher Weise konkurriert bei der Dimerisierung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien ein zweistufiger Reaktionsweg über eine diradikalische Zwischenstufe mit dem konzertierte Prozeß<sup>[5]</sup>, und für eines

[\*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. K. Melzer  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-5163

der [4 + 2]-Dimere von Chloropren wurde ein rein diradikalischer Mechanismus nachgewiesen<sup>[3]</sup>. Ab-initio-Rechnungen von Li und Houk ergaben für 1,3-Butadien, daß der Übergangszustand beim zweistufigen Reaktionsweg 1.3 kcal mol<sup>-1</sup> tiefer liegt als der beim konzertierten<sup>[6]</sup>. Wie schon früher berichtet<sup>[7]</sup>, unterscheidet sich die Dimerisierung von (*E*)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien **1** vorteilhaft von der aller anderen bisher untersuchten Butadiene: Die Reaktion findet in flüssiger Phase bei 22 °C statt und man erhält mit hoher Regio- und Stereokontrolle (beide > 97 %) ausschließlich das [4 + 2]-*endo*-Dimer **2**. Die Geschwin-

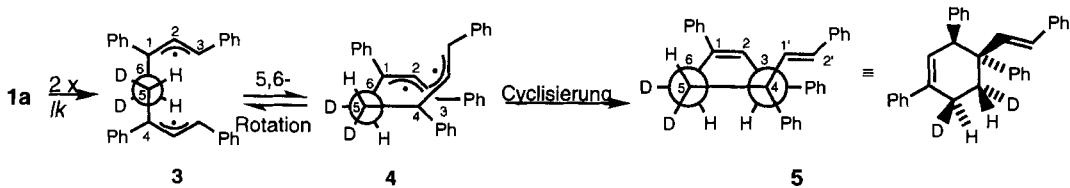


digkeit der Reaktion hängt erheblich von den Substituenten ab: So dimerisiert (*E*)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien 10<sup>6</sup>mal schneller als 1,3-Butadien oder die entsprechenden Alkylderivate. Des-

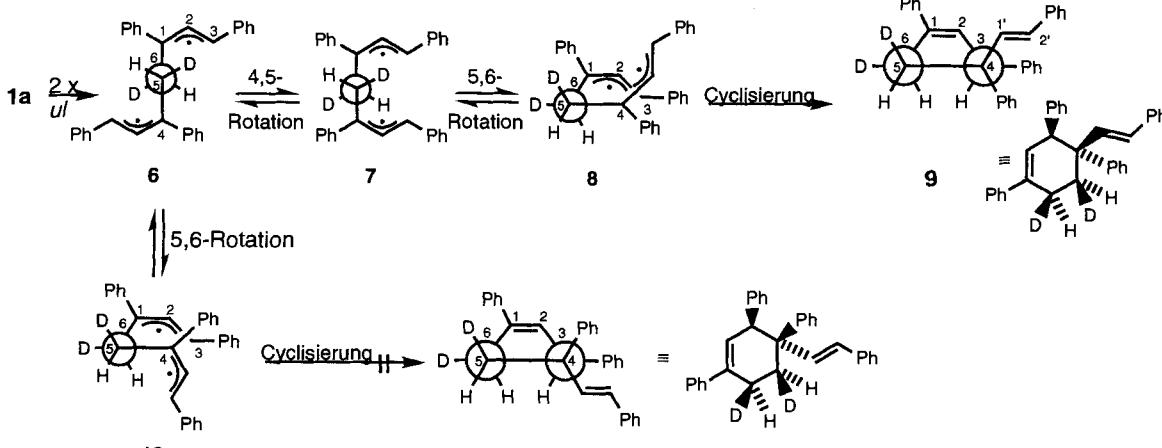
halb und wegen des geringen Solvenseffektes wurde die Reaktion als Beispiel für eine über Diradikale verlaufende Diels-Alder-Reaktion aufgefaßt<sup>[7, 8]</sup>.

Um dies weiter zu erhärten, wurde anhand der monodeuterten Butadiene **1a** und **1b** die Facialität der Reaktion bezüglich Dien und Dienophil untersucht. Bei der diradikalischen Dimerisierung von **1a** (Schema 1) wird als erste Bindung die zwischen den ursprünglich terminalen C-Atomen C4 geknüpft. Die Bindungsbildung sollte dabei nahezu gleichermaßen über die beiden Reaktionswege A und B ablaufen, da der Energieunterschied zwischen den beiden diastereomeren Diradikalen **3** und **6** äußerst gering sein sollte<sup>[9]</sup>. Beim Weg A werden die terminalen C-Atome über einen *Re-Re*- oder *Si-Si*-Angriff (*lk*-Anordnung) an der Doppelbindung zum *D,L*-Diradikal **3** verbunden, das nach Rotation um die C5-C6-Bindung zum Dimer **5** cyclisiert (*3r,4t,5t,6c*-Konfiguration). Beim Reaktionsweg B wird die erste Bindung gemäß einer *ul*-Anordnung gebildet, und es entsteht das *meso*-Diradikal **6**. Nach Rotation um die C5-C6-Bindung gelangt man zu **10**, das aufgrund der starken Abstoßung zwischen den Phenylresten nicht cyclisiert, so daß das Dimer **11** nicht gebildet wird. Eine Cyclisierung ist erst nach Rotation um die C4-C5-Bindung unter Bildung von **7** möglich, aus dem dann nach Rotation um die C5-C6-Bindung über **8** das Dimer **9** entsteht (*3r,4t,5c,6c*-Konfiguration). Da beide C-C-Verknüpfungen irreversibel sind, konnte zu keinem Zeitpunkt während der Reaktion eine Veränderung der Deuteriumverteilung in der Ausgangsverbindung festgestellt werden. Es ist deshalb für den weiteren Verlauf unerheblich, ob eine (Weg A) oder zwei Rotationen (Weg B) der diradikalischen Zwischenstufe stattfinden. Wenn also ein diradikalischer Mechanismus vorliegt, sollten **5** und **9** etwa im Verhältnis 1:1 gebildet werden. Nach dem konzertierten Mechanismus hingegen würde **5** als einziges Produkt entstehen (Schema 2).

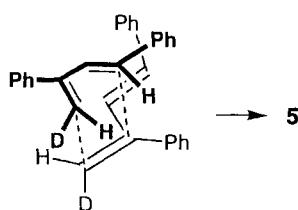
### Weg A (*D,L*-Diradikal)



### Weg B (*meso*-Diradikal)

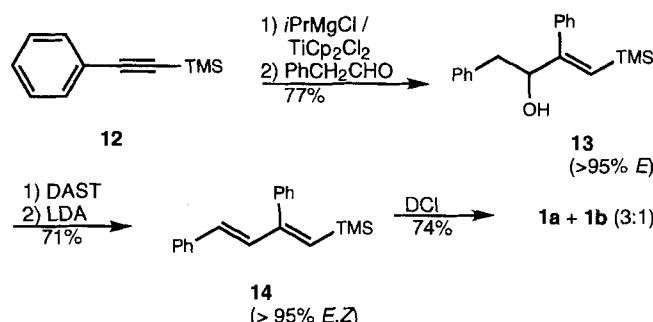


Schema 1. Möglicher Mechanismus der diradikalischen Dimerisierung von **1**. Die Numerierung der C-Atome entspricht der des Produkts.



Schema 2. Konzertierte Dimerisierung von 1.

LDA in das einheitlich konfigurierte (*E,Z*)-Silyldien **14** überführt. Die Deuteriolyse von **14** mit DCl<sup>[11]</sup> lieferte ein 3:1-Gemisch aus den monodeuterierten Dienen **1a** und **1b**<sup>[12]</sup>. Diese



Schema 3. Synthese von **1a,b**.

wurden wie bereits beschrieben<sup>[17]</sup> ohne Lösungsmittel unter Bildung kristalliner dideuterierter Verbindungen (siehe Tabelle 1) in quantitativer Ausbeute dimerisiert. Durch NOE-NMR-Messungen (500 MHz) von undeuteriertem **2** konnten die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Protonen an C5 und C6 eindeutig zugeordnet werden (Abb. 1). Die relativen Intensitäten dieser Signale wur-

den bezüglich der Intensität des Signals von 3-H mit einem Fehler von <5% bestimmt. Wir fanden so ein Verhältnis von 5-H<sub>z</sub>:5-H<sub>β</sub>:6-H<sub>z</sub>:6-H<sub>β</sub> = 0.26:0.74:0.72:0.26.

Berechnet man die erwartete Verteilung des Deuteriums auf die 5- und 6-H-Positionen, muß man beachten, daß **1a** und **1b** (Verhältnis 3:1) statistisch dimerisieren. In Tabelle 1 ist gezeigt, wie aus den relativen Wahrscheinlichkeiten für die vier Möglichkeiten zur Kombination von **1a** und **1b** die erwarteten relativen

Tabelle 1. Berechnete und gefundene relative <sup>1</sup>H-NMR-Signalintensitäten der Protonen an C5 und C6 für die Reaktionswege A und B (z. B.: rel. Wahrscheinlichkeit für **1a** + **1a** → **5**: 0.75 × 0.75 = 0.56; für **1a** + **1b** → **9**: 0.75 × 0.25 = 0.19).

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>5</b>	D	H	H	D
<b>9</b>	D	H	D	H
<b>15</b>	H	D	H	D
<b>16</b>	H	D	D	H

[4 + 2]-Dimerisierung (rel. Ausbeute)	rel. Signalintensität von 5-H <sub>z</sub>	rel. Signalintensität von 6-H <sub>z</sub>	rel. Signalintensität von 6-H <sub>β</sub>
Weg A			
<b>1a</b> + <b>1a</b> → <b>5</b> (0.56)	0	0.56	0.56
<b>1a</b> + <b>1b</b> → <b>9</b> (0.19)	0.19	0	0.19
<b>1b</b> + <b>1a</b> → <b>15</b> (0.19)	0	0.19	0
<b>1b</b> + <b>1b</b> → <b>16</b> (0.06)	0.06	0	0.06
Summe (Weg A)	0.25	0.75	0.75
Weg B			
<b>1a</b> + <b>1a</b> → <b>9</b> (0.56)	0.56	0	0.56
<b>1a</b> + <b>1b</b> → <b>5</b> (0.19)	0	0.19	0.19
<b>1b</b> + <b>1a</b> → <b>16</b> (0.19)	0.19	0	0.19
<b>1b</b> + <b>1b</b> → <b>15</b> (0.06)	0	0.06	0.06
Summe (Weg B)	0.75	0.25	0.75
Diradikalisch [(A + B)/2]	0.50	0.50	0.75
Konzertiert	0.25	0.75	0.25
Gefunden	0.26	0.74	0.72

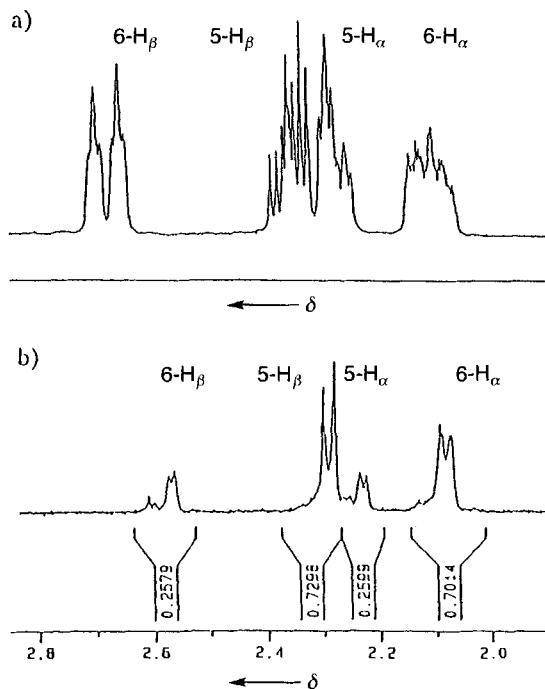


Abb. 1. a) Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2**; b) Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des aus **1a,b** entstandenen Regiosomerengemisches aus den deuterierten Verbindungen **5**, **9**, **15** und **16**.

Intensitäten der 5-H- und 6-H-Signale für die Reaktionswege A und B berechnet wurden. Das Verhältnis der Signalintensitäten beträgt danach beim diradikalischen Mechanismus 5-H<sub>z</sub>:5-H<sub>β</sub>:6-H<sub>z</sub>:6-H<sub>β</sub> = 2:2:3:1 und beim konzertierte Mechanismus 1:3:3:1. Der Unterschied zwischen den beiden Mechanismen besteht also im Verhältnis der relativen Intensitäten des 5-H<sub>z</sub>- und des 5-H<sub>β</sub>-Signals; es sollte beim diradikalischen Mechanismus also 1:1, beim konzertierte Mechanismus 1:3 betragen. Mit dem experimentell bestimmten Verhältnis (Tabelle 1) folgt eindeutig, daß der Reaktion der konzertierte Mechanismus zugrundeliegt. Die mit dem Radikalkraftfeld MMEVBH<sup>[13]</sup> durchgeföhrten Rechnungen bestätigen diesen Befund. Das Energieprofil der Dimerisierung zeigt, daß der Übergangszustand für die Reaktion über Diradikale ca. 10 kcal mol<sup>-1</sup> über dem der konzertierte Reaktion liegt (Abb. 2). Die Energieangaben in Abbildung 2 sind gemittelte Werte. Exakte Daten für die einzelnen Spezies sind in Schema 4 aufgeführt. Erstaunlich ist die hohe Barriere für die 1,6-Cyclisierung unter Bindungsbildung zwischen C3 und C4 (13.5 kcal mol<sup>-1</sup>). Um die Irreversibilität des primären Bindungsschlusses (zwischen C1 und C6) unter dieser Prämisse noch begründen zu können, muß man eine ähnlich hohe Barriere für die Dissoziation des Diradikals postulieren. Dies könnte mit der Annahme einer *cisoiden* Konformation des Diradikals als Grundzustand (z. B. **4** bzw. **8**) geschehen, die durch  $\pi/\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Allyleinheiten stabilisiert wird, doch erscheint dies etwas artifiziell. Bei 1,3-Bu-

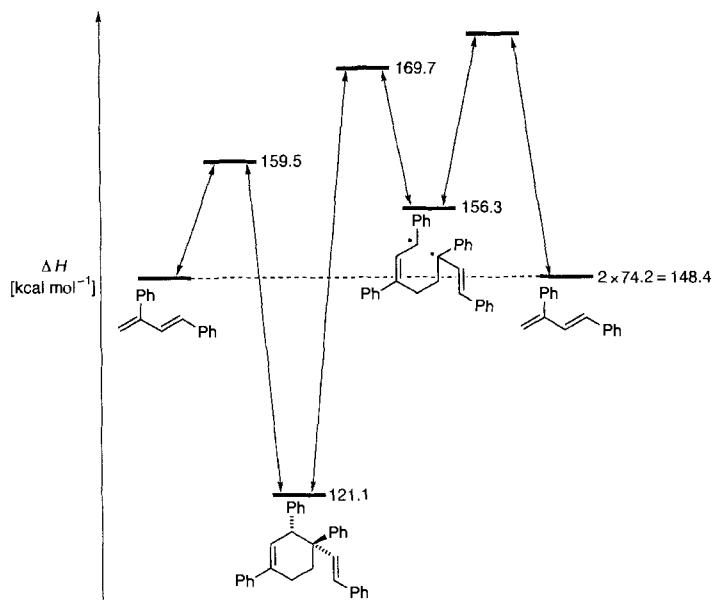
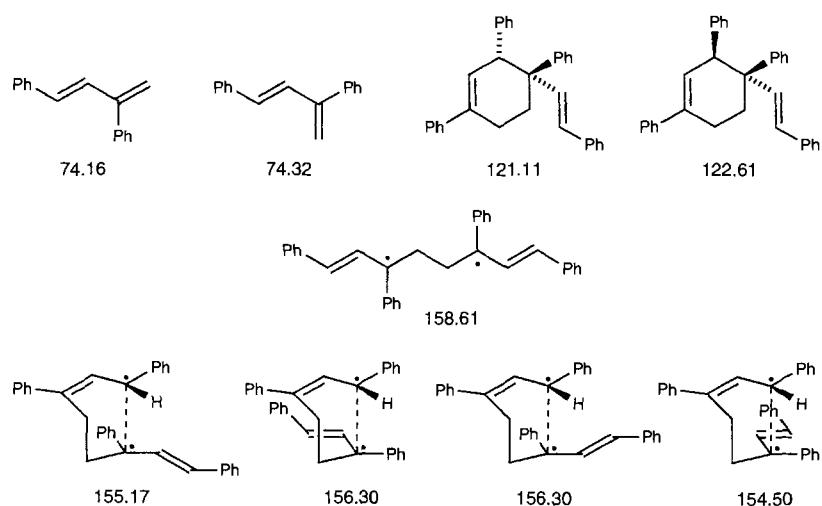


Abb. 2. Energieprofil der Dimerisierung von (E)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien.



Schema 4. Mit dem Radikalkraftfeld MMEVBH[13] berechnete Energien der Ausgangsverbindungen, Zwischenstufen, Übergangszustände und Produkte der [4+2]-Dimerisierung.

tadien ist nach Rechnungen von Li und Houk die Knüpfung der primär gebildeten C-C-Bindung irreversibel<sup>[6]</sup>.

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, daß die Dimerisierung des (E)-1,3-Diphenylbutadiens konzertiert verläuft, obwohl gerade in diesem Fall diradikalische Zwischenstufen besonders gut stabilisiert sein sollten. Ein ähnlicher Fall, in dem durch Phenylsubstituenten der konzertierte Weg begünstigt wird, wurde von Doering et al. bei der Cope-Umlagerung gefunden<sup>[14]</sup>.

Ein eingegangen am 15. September 1994 [Z 7318]

**Stichworte:** Cycloadditionen · Dimerisierungen · Diradikale

- [1] L. M. Stephenson, R. V. Gemmer, S. Current, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5909–5910.
- [2] F.-G. Klärner, *Chem. Z.* **1989**, *23*, 53–63.
- [3] F.-G. Klärner, B. Krawczyk, V. Ruster, U. K. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7646–7657.
- [4] J. A. Berson, R. Malherbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5910–5912.
- [5] G. Jenner, J. Rimmelin, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3039–3042.

- [6] Y. Li, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7478–7485.
- [7] J. Mulzer, U. Kühl, G. Huttner, K. Evertz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2231–2238.
- [8] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779–807.
- [9] Für eine [4 + 2]-Cycloaddition muß sich eine Butadieneinheit in s-cis-Konformation befinden, die Konformation der anderen kann gleichermaßen s-cis oder s-trans sein. Liegen beide Reaktionspartner in s-trans-Konformation vor, müßte eine [2 + 2]-Cycloaddition stattfinden. Ein entsprechendes Produkt ist allerdings nicht nachweisbar, weshalb wir davon ausgehen, daß 1 im Grundzustand in der s-cis-Konformation vorliegt. Der Einfachheit halber nehmen wir diese als die einzige reaktive Konformation an, obgleich dieser Punkt in der Diskussion keine Rolle spielt.
- [10] a) F. Sato, H. Ishikawa, M. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 85–88; b) F. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 53–64.
- [11] K. E. Koenig, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3416–3418.
- [12] Der Einbau von ausschließlich einem Deuteriumatom wurde durch HR-MS nachgewiesen; die (3Z)- und die (3E)-Konfiguration in **1a** bzw. **1b** wurde anhand der chemischen Verschiebungen der <sup>1</sup>H-NMR-Signale im undeuterierten **1** zugeordnet ( $\delta((E)\text{-}4\text{-H}) = 5.52$ ,  $\delta((Z)\text{-}4\text{-H}) = 5.26$ ).
- [13] Herrn Prof. Dr. W. R. Roth, Ruhr-Universität Bochum, danken wir für die Durchführung der Kraftfeldrechnungen.
- [14] W. von E. Doering, K. D. Belfield, J. He, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5414–5421.

## Li<sub>5</sub>Pt<sub>2</sub>H<sub>9</sub>, ein komplexes Hydrid mit isolierten [Pt<sub>2</sub>H<sub>9</sub>]<sup>5-</sup>-Ionen\*\*

Wulf Bronger\* und Lothar à Brassard

Aus der Gruppe der Alkalimetallplatinhydride konnten wir die Verbindungen A<sub>2</sub>PtH<sub>4</sub> (A = Na, K, Rb oder Cs)<sup>[11–3]</sup> und A<sub>3</sub>PtH<sub>5</sub> (A = K, Rb oder Cs)<sup>[4]</sup> synthetisieren und ihre Kristallstrukturen bestimmen. Als charakteristische Baugruppen treten in allen diesen Hydriden planare [PtH<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen auf, die, bedingt durch die Beweglichkeit der Wasserstoffatome, in Hochtemperaturmodifikationen als gemittelte Struktur eine oktaedrische Koordination der Platinatome mit einem Besetzungs faktor von 2/3 für die Wasserstoffpositionen ergeben. Zur Synthese der ternären Platinhydride wurden die binären Alkalimetallhydride AH mit Platschwamm in einer hochreinen Wasserstoffatmosphäre umgesetzt. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 580 und 700 K, die Wasserstoffdrücke zwischen 1 und 10 bar. Kürzlich

konnten wir zeigen, daß es bei Synthesen unter hohen Wasserstoffdrücken gelingt, Platin über die Oxidationsstufe II hinaus bis zur Stufe IV zu oxidieren und so Hydride der Zusammensetzung A<sub>2</sub>PtH<sub>6</sub> zu erhalten (A = Na, K, Rb oder Cs)<sup>[5–7]</sup>. Kristallstrukturbestimmungen ergaben Isotypie mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Im System Lithium/Platin/Wasserstoff konnte bisher nur die Verbindung LiPtH<sub>0.66</sub> synthetisiert und strukturell charakterisiert werden<sup>[8]</sup>. Ihr Aufbau entspricht dem eines metallischen

[\*] Prof. Dr. W. Bronger, Dipl.-Chem. L. à Brassard  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen  
Telefax: Int. + 241/8888288

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, vom ICDD Grant-in-Aid Program und durch den Large Installation Plan der Kommission der Europäischen Union gefördert. Frau Dr. G. Auffermann und Herrn Dr. P. Müller danken wir für die Durchführung der Neutronenbeugungsexperimente. Beim Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin und beim Risø National Laboratory (Dänemark) möchten wir uns für die zur Verfügung gestellte Meßzeit bedanken.