

Bindung von Bor und Alkalimetall-Kationen durch einen Pseudocryptanden **

Ernest Graf*, Mir Wais Hosseini*, Romain Ruppert, Nathalie Kyritsakas, André De Cian, Jean Fischer, Christine Estournès und Francis Taulelle

Seit der Entdeckung der Cryptanden – insbesondere des [2.2.2]-Makrobicyclus **3** – vor 25 Jahren durch Dietrich, Lehn und Sauvage^[1] sowie der Kronenether durch Pedersen^[2] eröffnete sich Wissenschaftlern der Anorganischen, Organischen sowie Physikalischen Chemie ein aufregendes neues Forschungsgebiet, die Supramolekulare Chemie^[3–5]. Während das Augenmerk anfänglich auf die selektive Komplexierung sphärischer, monoatomarer Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Kationen gerichtet war, wurden bereits wenig später beachtliche Erfolge hinsichtlich der Erkennung von Molekül-Kationen beschrieben^[6]. Die Entwicklung zahlreicher anderer Aspekte der Supramolekularen Chemie steht noch aus; unter Nutzung schwacher Wechselwirkungen kann beispielsweise die Bildung neuer Materialien durch Selbstassoziation angestrebt werden^[7].

Das ursprüngliche Design von Cryptanden sah den Aufbau von Käfigmolekülen vor, die Kationen in ihrem Hohlraum unter Bildung von Cryptaten binden können. Da der [2.2.2]Cryptand **3** ungeladen ist, muß für den entsprechenden kationischen Cryptat-Komplex notwendigerweise ein Anion zum Ladungsausgleich vorhanden sein. Um die Gegenwart eines Anions und die damit verbundenen Probleme zu vermeiden, entwickelten wir einen Cryptanden, der selbst die negative Ladung trägt. Inspiriert durch natürlich vorkommende Antibiotika, wie Boromycin^[8] und Aplasmomycin^[9], die beide eine Borateinheit enthalten, synthetisierten wir den Pseudocryptanden **1**^[10]. Hier wurde das [2.2]-Makrocyclenfragment^[11] des [2.2.2]Cryptanden mit zwei zweizähnigen Catecholseinheiten kombiniert. Ein ähnliches Konzept wurde kürzlich für Podanden und Coronanden mit zwei durch Polyethylenglykolketten verbrückte Catecholseinheiten beschrieben^[12]. Des weiteren sind Verbindungen mit dem [2.2]-Makrocyclenfragment und zwei Bipyridyleinheiten bekannt; diese Verbindungen können sowohl Übergangsmetall- als auch Alkalimetall-Kationen komplexieren^[13]. Triaza- und Tetraaza-Makrocyclen mit drei bzw. vier Catecholatseitenarmen^[14] sowie makrobicyclische Triscatecholatliganden, die als Siderophor-Analoga dienen, wurden ebenfalls beschrieben^[15].

Verbindung **1** kann auch als Ligand betrachtet werden, der zwei Kationen binden kann und so zweikernige Komplexe bildet. Tatsächlich würde durch den Einbau eines Hauptgruppenmetalls wie Bor in **1** der negativ geladene Pseudocryptand **2** entstehen, ein Komplex des Böseken-Typs^[16], der in Boromycin^[8] und Aplasmomycin^[9] vorkommt. Dieser Komplex sollte unter Bildung ungeladener Cryptate $[M^+ \cdot \mathbf{2}]$ Alkalimetall-Kationen

koordinieren. Obgleich Design und Synthese von binuclearen Komplexen in den letzten zwanzig Jahren eingehend untersucht wurden^[17], wurde die Forschung auf dem Gebiet heterobinucleärer Komplexe mit einem harten Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Kation sowie einem weichen Übergangsmetall-Kation erst kürzlich intensiviert^[18].

Setzt man eine Lösung von **1**^[10] in EtOH mit einem Äquivalent $B(OH)_3$ und einem Äquivalent MOH in H_2O bei Raumtemperatur um, so entsteht ausschließlich $[M^+ \cdot \mathbf{2}]$. Durch einmalige Umkristallisation des Rohproduktes erhält man reines $[M^+ \cdot \mathbf{2}]$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$).

Das Komplexierungsvermögen von **2** gegenüber Alkalimetall-Kationen wurde in $CDCl_3$ - und in CD_3OD -Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. In $CDCl_3$ weist das 1H -NMR-Spektrum der Stammverbindung **1** im Bereich von $\delta = 2–4.5$ zwei Triplets bei $\delta = 2.82$ und 3.69 für NCH_2CH_2O bzw. NCH_2CH_2O auf sowie zwei Singulette bei $\delta = 3.61$ und 3.81 für die Protonen der OCH_2CH_2O - bzw. der benzyllischen CH_2N -Gruppe (Abb. 1a). Der Einbau des Boratoms in **1** führt zu enormen Veränderungen im 1H -NMR-Spektrum. So sind die Signale der Protonen der benzyllischen CH_2N -Gruppe in **2** in ein AB-Quartett aufgespalten. Darüber hinaus hängen die chemischen Verschiebungen im 1H -NMR-Spektrum von $[M^+ \cdot \mathbf{2}]$ stark von dem im Hohlraum komplexierten Kation ab. Dies trifft vor allem für die benzyllischen CH_2 -Protonen zu, für die die Frequenzunterschiede $\Delta\nu$ zwischen ca. 375 Hz für Na^+ und 554 Hz für K^+ variieren (Abb. 1). Für den Komplex $[K^+ \cdot \mathbf{2}]$ gelang es, sämtliche Proto-

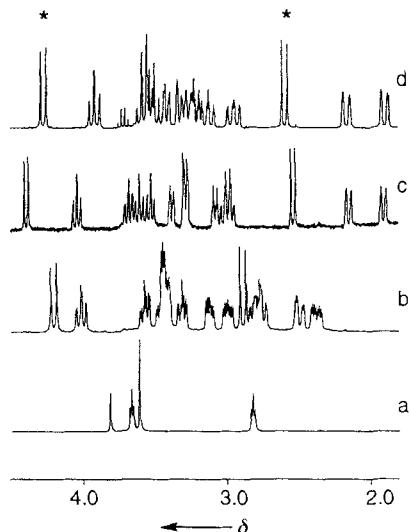
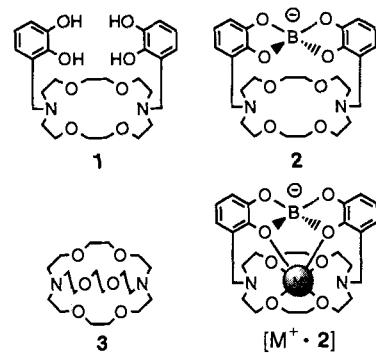


Abb. 1. Teilbereiche ($\delta = 1.8–4.5$) der 1H -NMR-Spektren ($CDCl_3$): a) freier Ligand **1**; b) $[Na^+ \cdot \mathbf{2}]$; c) $[K^+ \cdot \mathbf{2}]$, d) $[Cs^+ \cdot \mathbf{2}]$. Das Quartett in Abb. 1d stammt von EtOH-Resten. Das AB-Quartett der benzyllischen Protonen ist mit * gekennzeichnet.

nen- und ^{13}C -Signale anhand eines $^1H, ^{13}C$ -Korrelationsspektrums zuzuordnen. Diese Zuordnung wurde auch für alle anderen $[M^+ \cdot \mathbf{2}]$ -Komplexe zugrundegelegt. Da die Lagen der 1H -Signale der $[M^+ \cdot \mathbf{2}]$ -Komplexe vom Kation abhängen, wurden die Selektivität und die Stabilität 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Stabilität der $[M^+ \cdot \mathbf{2}]$ -Komplexe mit $M = Na$,

[*] Dr. E. Graf, Prof. Dr. M. W. Hosseini, Dr. R. Ruppert
Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (URA au CNRS 422)
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88 41 62 66

N. Kyritsakas, Dr. A. De Cian, Prof. Dr. J. Fischer
Laboratoire de Cristallochimie et Chimie Structurale (URA au CNRS 424)
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel, Strasbourg (Frankreich)

Dr. C. Estournès, Dr. F. Taulelle
Laboratoire de RMN et Chimie du Solide (UMR au CNRS 50)
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel, Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und vom Institut Universitaire de France gefördert. – Die erste Arbeit über [2.2.2]Cryptanden von B. Dietrich, J.-M. Lehn und J.-P. Sauvage erschien 1969 (Lit. [1]). Ihnen ist dieser Beitrag gewidmet.

K und Cs wurde anhand von Konkurrenzreaktionen mit dem [2.2.2]Cryptanden **3** in CD₃OD bestimmt. Der Zusatz von weniger als einem Äquivalent **3** zu einer Lösung von [Na⁺ · **2**] führte zu einer partiellen Dekomplexierung des Na⁺-Ions unter Bildung eines Gemisches aus [Na⁺ · **2**] und [Na⁺ · **3**]. Bei Zugabe von mehr als einem Äquivalent **3** wird Na⁺ vollständig aus **2** entfernt, ein Indiz dafür, daß [Na⁺ · **2**] instabiler ist als [Na⁺ · **3**]. Dagegen kann das K⁺-Ion aus [K⁺ · **2**] selbst durch Zusatz von 100 Äquivalenten **3** nicht entfernt werden. Der Komplex [K⁺ · **2**] ist also mindestens zwei Größenordnungen stabiler als [K⁺ · **3**]. Ursprünglich wurde die Komplexbildungskonstante K_s von [K⁺ · **3**] in Methanol zu $> 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ geschätzt^[19]. Eine quantitative Bestimmung in Methanol in Gegenwart von 0.5 M NET₄ClO₄^[20] ergab $K_s = 10^{10.49} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der K_s -Wert von [K⁺ · **2**] sollte folglich größer als $10^{12.5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ sein. Wegen der hohen Stabilität von [K⁺ · **2**] gelang es uns bisher nicht, die Komplexbildungskonstante mit konventionellen Methoden exakt zu bestimmen. Die Selektivität von **2** bezüglich der Kationen Na⁺, K⁺ und Cs⁺ wurde ebenfalls mit Konkurrenzexperimenten in CD₃OD untersucht. Bei Zusatz von weniger als einem Äquivalent KI zu [Na⁺ · **2**] entsteht ein Gemisch aus [Na⁺ · **2**] und [K⁺ · **2**], und bei Umsetzung mit einem Äquivalent KI wurde ausschließlich das für [K⁺ · **2**] typische ¹H-NMR-Spektrum erhalten. K⁺ wird somit durch **2** stärker komplexiert als Na⁺. Dieser Befund wird darüber hinaus dadurch gestützt, daß im ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung von [K⁺ · **2**] auch nach Zugabe von bis zu 10³ Äquivalenten NaI keine Veränderungen auftreten. Die Selektivität der Komplexbildung von K⁺ und Na⁺ beträgt folglich $> 10^3 : 1$. Im Vergleich dazu wurde eine Selektivität von 300:1 zwischen K⁺ und Na⁺ in Methanol für den [2.2.2]Cryptanden **3** gemessen^[20]. In analogen Konkurrenzexperimenten mit Cs⁺ und K⁺ wurde gezeigt, daß die K⁺/Cs⁺-Selektivität von **2** größer als 10²:1 ist.

Das Komplexbildungsvermögen von **2** gegenüber Alkalimetall-Kationen wurde auch durch ²³Na-NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 2). Für eine Lösung von [Na⁺ · **2**] in CD₃OD tritt das Hauptsignal bei $\delta = -15.7$ mit einer Linienbreite LW von 113 Hz auf; ein weiteres Signal mit geringerer Intensität bei $\delta = -4.1$ ist einer Na-Verunreinigung zuzuschreiben (5 M NaCl in D₂O als externer Standard) (Abb. 2a). Für NaI ist unter identischen Bedingungen $\delta = -3.91$ und LW = 16.1 Hz. Beim Cryptat [Na⁺ · **3**] liegt das ²³Na-Signal bei $\delta = -11.4$ und weist eine Linienbreite von 29 Hz auf (CD₃OD/D₂O 95/5)^[21]. Wegen

des Kernquadrupolmomentes des ²³Na-Kerns ($I = 3/2$) ist die Linienbreite des Signals des vergleichsweise weit weniger symmetrischen Komplexes [Na⁺ · **2**] mit LW = 113 Hz erwartungsgemäß größer als bei [Na⁺ · **3**] (LW = 29 Hz). Bei Zugabe eines Äquivalents NaI (Abb. 2 b) zu einer Lösung von [Na⁺ · **2**] werden zwei Signale bei $\delta = -15.4$ und -3.7 mit Linienbreiten von 238 bzw. 192 Hz beobachtet; dies weist auf einen langsamen Austausch zwischen freiem und komplexiertem Na⁺ bei +25 °C hin ($T_c = 55^\circ\text{C}$, $k_c = 2.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 15.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Zugabe eines Äquivalents KI zu dieser Lösung führt zum Signal bei $\delta = -3.9$ mit einer Linienbreite von 18.9 Hz für unkomplexierte Na⁺-Kationen (Abb. 2c). Dies bestätigt das Ergebnis der ¹H-NMR-Untersuchungen, daß das K⁺-Ion durch **2** stärker komplexiert wird als das Na⁺-Ion. Nach Zugabe eines Äquivalents CsBr zu einer Lösung von [Na⁺ · **2**] beobachtet man zwei Signale bei $\delta = -15.5$ und -4.0 , die wiederum komplexiert bzw. freiem Na⁺ zugeordnet werden. Die Affinität von **2** zu Na⁺ und Cs⁺ ist danach etwa gleich groß (Abb. 2d). Bei Zusatz des [2.2.2]Cryptanden **3** zu einer Lösung von [Na⁺ · **2**] erhält man dagegen nur ein Signal bei $\delta = -11.8$ mit einer Linienbreite von 21.3 Hz. Dieses Signal von [Na⁺ · **3**] bestätigt die Ergebnisse der ¹H-NMR-Studien, nach denen **3** eine höhere Affinität zu Na⁺ aufweist als **2** (Abb. 2e).

Kristallstrukturanalysen wurden für die Komplexe [M⁺ · **2**] mit M = K, Cs und NH₄ durchgeführt; diskutiert wird hier lediglich die Struktur von [K⁺ · **2**] im Kristall^[22]. Die Kristallstrukturanalyse des racemischen Kalium-Komplexes (Abb. 3)

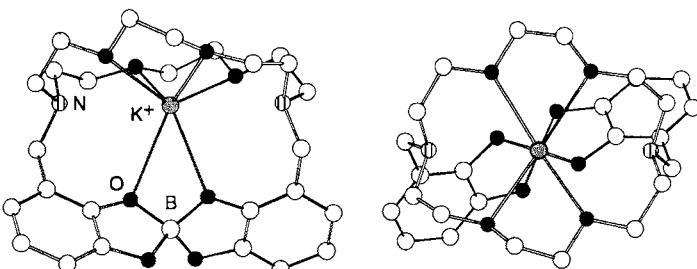


Abb. 3. Struktur des Komplexes [K⁺ · **2**] im Kristall; willkürliche Wahl des abgebildeten Enantiomers; Seitenansicht (links) sowie Projektion entlang der B-K-Achse (rechts); gemittelte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$]: K-O 282, K-N 315, B-O 148; O-B-O 105.0 und 109.9, N-K-N 179.

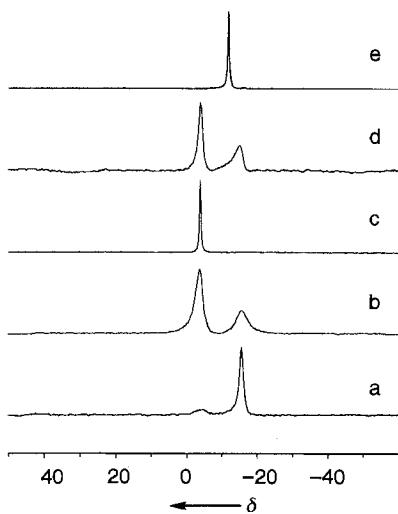


Abb. 2. ²³Na-NMR-Spektren (105 MHz, CD₃OD, 25°C): a) [Na⁺ · **2**]; b) [Na⁺ · **2**] + 1 Äquiv. NaI; c) [Na⁺ · **2**] + 1 Äquiv. KI; d) [Na⁺ · **2**] + 1 Äquiv. CsBr; e) [Na⁺ · **2**] + 1 Äquiv. **3**; 5 M NaCl in D₂O als externer Standard.

zeigt, daß das K⁺-Ion im Hohlraum des negativ geladenen Cryptanden **2** eingeschlossen ist. Die Koordinationsgeometrie des Boratoms ist tetraedrisch und weist zwei O-B-O-Winkel mit 105° sowie zwei mit 109.9° auf. Der durchschnittliche B-O-Abstand beträgt ca. 148 pm. Aufgrund der tetraedrischen Umgebung des Boratoms liegen in der Einheitszelle erwartungsgemäß R- und S-Form des Komplexes nebeneinander vor. Die freien Elektronenpaare der beiden N-Atome weisen in das Innere des Hohlraums (*in,in*-Konformation). Das Kalium-Kation weist nahezu den gleichen Abstand zu beiden Brückenkopf-Stickstoffatomen auf (N-K ca. 315 pm); der N-K-N-Winkel beträgt ca. 179°. Von den acht Sauerstoffatomen in **2** koordinieren sechs das Kalium-Kation (durchschnittlicher K-O-Abstand ca. 282 pm). Hierzu gehören die vier Sauerstoffatome der Etherbrücken sowie zwei Sauerstoffatome der Borat-Gruppe. Das Koordinationspolyeder des K⁺-Ions in [K⁺ · **2**], das von sechs Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen gebildet wird, ist nicht regulär: Der durchschnittliche K-O-Abstand ist mit ca. 282 pm beträchtlich kürzer als der durchschnittliche K-N-Abstand mit ca. 315 pm. Im Gegensatz dazu befindet sich das K⁺-Ion in [K⁺ · **3**] nahezu im Zentrum des Käfighohlraumes mit K-O- und K-N-Abständen von ca. 278 bzw. 287 pm^[23].

Zusammenfassend stellen wir fest, daß der Pseudocryptand **1** Bor (als Borat) sowie Alkalimetall-Kationen kaskadenartig bindet. Durch Koordination des Boratoms durch beide Catecholat-Einheiten in **1** wird zunächst der Borsäureester **2** gebildet und somit ein präorganisierter Hohlraum mit einer negativen Ladung geschaffen. Verbindung **2** fungiert dann als Cryptand und komplexiert Alkalimetall-Kationen unter Bildung der Neutralkomplexe $[M^+ \cdot \mathbf{2}]$. Unseres Wissens nach sind die geschätzte Komplexbildungskonstante von ca. $10^{12.5}$ L mol $^{-1}$ für den Kalium-Komplex im Methanol sowie die Selektivitätsfaktoren des Liganden **2** für K^+/Na^+ ($>10^3$) und K^+/Cs^+ ($>10^2$) die höchsten, die bisher für künstliche K^+ -Rezeptoren bestimmt wurden.

Eingegangen am 27. Dezember 1994 [Z 7580]

Stichworte: Alkalimetallverbindungen · Borverbindungen · Cryptanden · Makrocyclen · Molekulare Erkennung

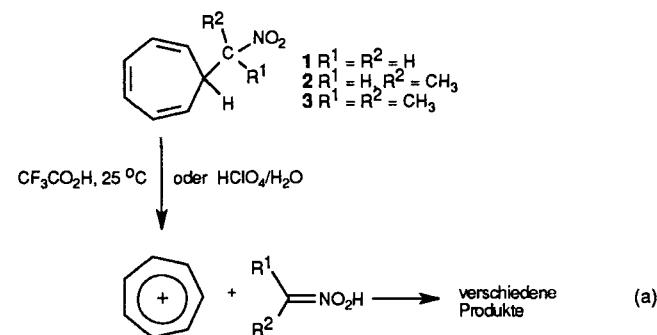
- [1] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2885, 2889.
- [2] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495, 7017.
- [3] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021.
- [4] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009.
- [5] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- [6] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, 1991; G. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991; D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994; B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1993.
- [7] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304; G. M. Whitesides, J. P. Mathias, T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312; J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153.
- [8] R. Hüttner, W. Keller-Schierein, F. Knüsel, V. Prelog, G. C. Rodgers, P. Sutter, G. Vogel, W. Voser, H. Zähner, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 1533; J. D. Dunitz, D. M. Hawley, D. Miklos, D. N. J. White, Y. Berlin, R. Marusic, V. Prelog, *ibid.* **1971**, 54, 1709; W. Marsh, J. D. Dunitz, D. N. J. White, *ibid.* **1974**, 57, 10.
- [9] T. Okazaki, T. Kitahara, Y. Okami, *J. Antibiot.* **1975**, 28, 176; T. J. Stout, J. Clardy, I. C. Pathirana, W. Fenical, *Tetrahedron* **1991**, 47, 3511.
- [10] E. Graf, M. W. Hosseini, R. Ruppert, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7779.
- [11] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Blanzat, *Tetrahedron* **1973**, 29, 1629; B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1973**, 29, 1647.
- [12] Y. Kobuke, Y. Sumida, M. Hayashi, H. Ogoshi, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1496.
- [13] T. Nabeshima, T. Inaba, T. Sagae, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3919.
- [14] F. L. Weitl, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2289; K. N. Raymond, G. Müller, B. F. Matzanke, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 123, 49.
- [15] K. Wolfgang, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 714; P. Stutte, W. Kiggan, F. Vögtle, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2065; T. J. McMurry, S. J. Rodgers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3451; T. J. McMurry, M. W. Hosseini, T. M. Garrett, F. E. Hahn, Z. E. Reyes, K. N. Raymond, *ibid.* **1987**, 109, 7196; T. M. Garrett, T. J. McMurry, M. W. Hosseini, Z. E. Reyes, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *ibid.* **1991**, 113, 2965.
- [16] J. Böseken, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1949**, 4, 189.
- [17] J.-M. Lehn in *Frontiers of Chemistry, IUPAC* (Hrsg.: K. J. Laidler), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 265; R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1721; P. Zanello, S. Tamburini, P. A. Vigato, G. A. Mazzocchin, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 77, 165; D. C. Smith, H. B. Gray, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 169.
- [18] F. C. J. M. Van Veggel, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 279.
- [19] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6700.
- [20] H. J. Buschmann, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 125, 31.
- [21] J.-P. Kintzinger, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3313.
- [22] Kristallstrukturdaten für $[K^+ \cdot \mathbf{2}]$: $C_{24}H_{34}BN_2O_4K \cdot CH_2Cl_2$, $M_r = 637.4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.813(3)$ Å, $b = 15.576(4)$ Å, $c = 17.205(5)$ Å, $\beta = 106.12(2)^\circ$, $V = 3041.2$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.392$ g cm $^{-3}$, $Z = 4$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 36.177$ cm $^{-1}$ (Graphitmonochromator); 3346 Reflexe (Philips-PW1100/16-Diffraktometer) wurden bei -100°C gesammelt. Die Struktur wurde mit MULTAN (Enraf-Nonius-SDP/VAX-Programmpaket) gelöst und unter Verwendung von 2410 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ verfeinert; $R(F) = 0.032$, $R_w(F) = 0.050$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, Cambridge, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [23] D. Moras, B. Metz, R. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, 29, 383.

Bildung von Nitronsäuren durch Ringöffnung von Nitrocyclopropanen über einen konzertierten, säurekatalysierten Mechanismus**

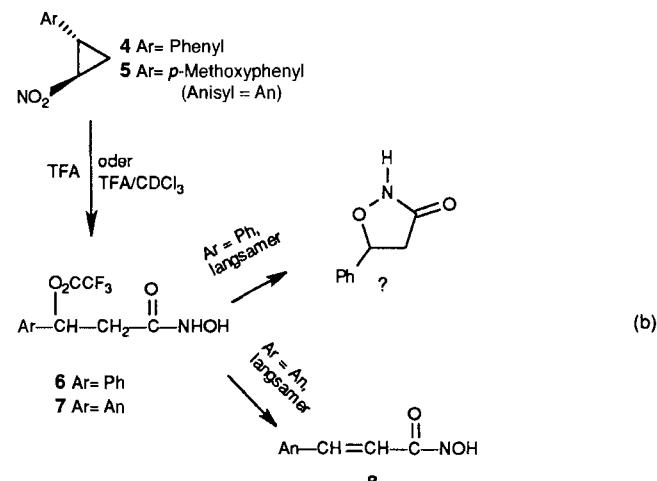
Weiguo Cao, Ihsan Erden* und James R. Keefe*

Die Tautomerie bei Aldehyden, Ketonen und Nitroalkanen spielte eine zentrale Rolle beim Entwickeln unserer Vorstellungen zu säure- und basenkatalysierten Reaktionen. Im Gegensatz zur Keto-Enol-Tautomerie^[1] läuft die Nitroalkan-Nitronsäure-Prototropie nicht säurekatalysiert ab^[1]; dies ist möglicherweise auf die sehr geringe Basizität der Nitrogruppe zurückzuführen und darauf, daß die C-H-Bindung bereits durch Basen, die nicht stärker als Wasser sind^[2], gespalten werden kann.

Kürzlich berichteten wir über die säurekatalysierte Bildung von Nitronsäuren aus Nitroalkanvorstufen **1–3**^[3]. Aus den protonierten Nitroalkanen wurde bei diesen Reaktionen unimolekular (ohne Basenzugabe) das sehr stabile Tropylium-Ion (Tr^+) und nicht ein Proton als Elektrofug abgespalten [Gl. (a)].



Wir zeigen hier, daß die Aufhebung der Ringspannung eine starke Triebkraft sein kann, die die säurekatalysierte Spaltung einer C-C-Bindung in Nitroalkanen ermöglicht. Der Dreiring der Verbindungen **4** und **5** öffnet sich schnell bei Raumtemperatur (oder tieferen Temperaturen) in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (TFA) oder (langsamer) in $4\text{ M TFA}/\text{CDCl}_3$ ^[4] unter Bildung der in Gleichung (b) aufgeführten Produkte.



[*] Prof. Dr. I. Erden, Prof. Dr. J. R. Keefe, W. Cao
Department of Chemistry and Biochemistry
San Francisco State University
San Francisco, CA 94132 (USA)
Telefax: Int. + 415/338-2384

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der National Science Foundation gefördert. Wir danken Dr. Scott Gronert, San Francisco State University, für wertvolle Diskussionen.