

Experimentelles

Poly(U) und Poly(A) wurden von Sigma und Pharmacia bezogen. Der mittlere dp für Poly(A) wurde überprüft und war höher als 400 Basen. Tetrakis(*N*-methylpyridinium-4-yl)porphin und *trans*-Bis(*N*-methylpyridinium-4-yl)diphenylporphin wurden von Mid-Century bezogen. Die Porphyrin-Metallierung wurde wie beschrieben [13] durchgeführt. CD-Spektren wurden auf einem JASCO-J-600-Spektrometer und UV-Absorptionspektren auf einem HP-8462A-Spektrometer aufgenommen. Porphyrin-haltige Lösungen wurden unter Lichtausschluß gehalten. Es wurde für alle Versuche bidestilliertes Wasser benutzt.

Eingegangen am 27. Juli 1995 [Z 8263]

Stichworte: Aggregate · Molekulare Erkennung · Nucleotide · Porphyrinoide · Supramolekulare Chemie

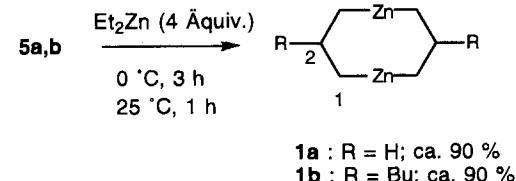
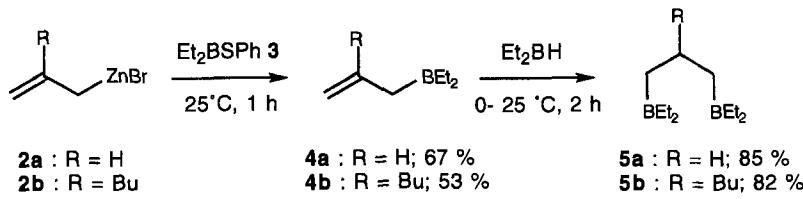
- [1] a) H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 972–981; b) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2314; c) D. W. Bruce, M. A. Wali, Q. M. Wang, *ibid.* **1994**, 2089–2090.
 - [2] a) J.-H. Fuhrhop, C. Demoulin, C. Boettcher, J. Konig, U. Siggel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4159–4165; b) J. Seth, V. Palaniappan, T. E. Johnson, S. Sreedharan, J. S. Lindsey, D. F. Bocian; *ibid.* **1994**, *116*, 10578–10592; c) J. Sessler, B. Wang, A. Harryman, *ibid.* **1995**, *117*, 704–714.
 - [3] a) E. J. Gibbs, I. Tinoco, Jr., M. F. Maestre, P. A. Ellinas, R. F. Pasternack, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1988**, *157*, 350–358; b) R. F. Pasternack, C. Bustamante, P. J. Collings, A. Giannetto, E. J. Gibbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5393–5399; c) R. F. Pasternack, A. Giannetto, P. Pagano, E. J. Gibbs, *ibid.* **1991**, *113*, 7799–7800; N. E. Mukundam, G. Petho, D. W. Dixon, M. S. Kim, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4676–4687.
 - [4] a) C. Bustamante, S. Gurrieri, R. F. Pasternack, R. Purrello, E. Rizzarelli, *Biopolymers* **1994**, *34*, 1099–1104; b) R. F. Pasternack, S. Gurrieri, R. Lauceri, R. Purrello, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
 - [5] L. G. Marzilli, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 409–420.
 - [6] R. Purrello, E. Bellacchio, R. Lauceri, unveröffentlicht.
 - [7] Porphyrine haben D_{4h} -Symmetrie und zeigen daher in der Soret-Region nur dann ein „induziertes“ CD-Spektrum, wenn sie mit chiralen Molekülen [3] wechselwirken oder chirale Überstrukturen [2b] bilden. Die Wechselwirkung von Porphyrinen mit Polynukleotiden führt zu schwach negativen CD-Signalen, wenn Intercalation stattfindet. Externe Bindung ist dagegen mit fehlenden oder schwach positiven Banden [3] verbunden.
 - [8] a) W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York 1988; b) C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry*, W. H. Freeman, New York, 1980.
 - [9] S. L. Broitman, D. D. Im, J. R. Fresco, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 5120–5124.
 - [10] Mischungs-Absorptionskurven sind Auftragungen der Absorption gegen den Molenbruch [8b]. Nach Fresco et al. [9] beobachteten wir die Absorption bei 280 nm.
 - [11] Mischungen mit Porphyrin wurden hergestellt, indem H_2T4 sofort nach den Polynukleotiden als letzte Komponente hinzugefügt wurde.
 - [12] Wir postulieren, daß der Knickpunkt bei $X_A = 0.5$ durch die Disproportionierungsreaktion (a), die die Bildung der Doppelhelix erschwert, verdeckt wird.
- 2 Poly(A · U) + $n H_2T4 \rightleftharpoons$ Poly(U · A · A) $n H_2T4$ + Poly(U) (a)
- Unsere Hypothese wird durch die Ergebnisse der CD-Messungen bestätigt. Diese zeigen, daß 1) H_2T4 bis zu $X_A = 0.5$ nicht aggregiert (dies bedeutet, daß H_2T4 nicht auf *ds*-Poly(A · U) aggregiert, da es äußerst unwahrscheinlich denkbar ist, daß Poly(A · U) bei $X_A = 0.4$ nicht vorhanden ist), und 2) daß H_2T4 bei $X_A = 0.5$, wo die Tripelhelix-Bildung beginnt, plötzlich in großem Ausmaß aggregiert ($\Delta\epsilon = -120 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
- [13] O. Hermann, S. Husain Mehdi, A. Corsini, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1084–1087.

Synthese von 1,3-Dizinkverbindungen über Bor-Zink-Austausch**

Holger Eick und Paul Knochel*

1,3-Dimetallreagentien haben sich in der Darstellung metallacyclischer Übergangsmetallkomplexe als besonders nützliche Synthesebausteine erwiesen^[1]. Dennoch ist der Einsatz dieser Dimetallverbindungen in der organischen Synthese aufgrund ihrer schwierigen Herstellung begrenzt, da die Umsetzung von 1,3-Dibrompropan mit Metallen wie Lithium, Magnesium und Zink Cyclopropan als Hauptprodukt liefert, wohingegen 1,3-Dimetallverbindungen nur in mäßigen Ausbeuten erhalten werden^[2]. Im Gegensatz dazu ist die Transmetallierung von 1,3-Diquecksilberverbindungen zu 1,3-Dimagnesium- und 1,3-Dilithiumpropanen eine zufriedenstellende Methode^[1], die jedoch wegen der hohen Toxizität der Quecksilberverbindungen keine breite Anwendung zuläßt. Kürzlich haben wir eine effiziente Synthese polyfunktioneller Dialkylzinkverbindungen über Bor-Zink-Austauschreaktionen entwickelt^[3]. Hier berichten wir über die Anwendung dieser Reaktion zur Synthese von 1,3-Dizinkverbindungen **1a**, **b** (Schema 1).

Zu diesem Zweck werden die Alkylzinkbromide **2a**, **b**^[4] mit Diethylthiophenylboran **3**^[5] zu den entsprechenden Allyldiethylboranen **4a**, **b** umgesetzt. Diese luftempfindlichen Organoborverbindungen können in reiner Form durch eine Vakuum-



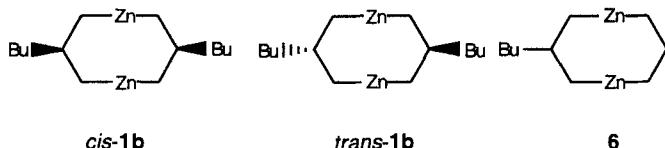
Schema 1.

destillation erhalten werden (53–67% Ausbeute). Die Hydroborierung von **4a**, **b** mit Diethylboran-Dimethylsulfidkomplex^[3, 6] (25 °C, ca. 2 h) liefert die 1,3-Bis(diethylboryl)propane **5a**, **b** in 82–85% Ausbeute als farblose Öle. Die Umsetzung von **5a**, **b** mit Diethylzink (4 Äquiv., 0 °C, 0.5 h) führt erwartungsgemäß zu einem schnellen Bor-Zink-Austausch. Nach Entfernen des Überschusses an Diethylzink im Hochvakuum werden die 1,3-Dizinkverbindungen **1a**, **b** als Rohprodukte (ca. 90% Ausbeute) erhalten, was durch ¹H- und ¹³C-NMR-Analysen gezeigt wird^[7].

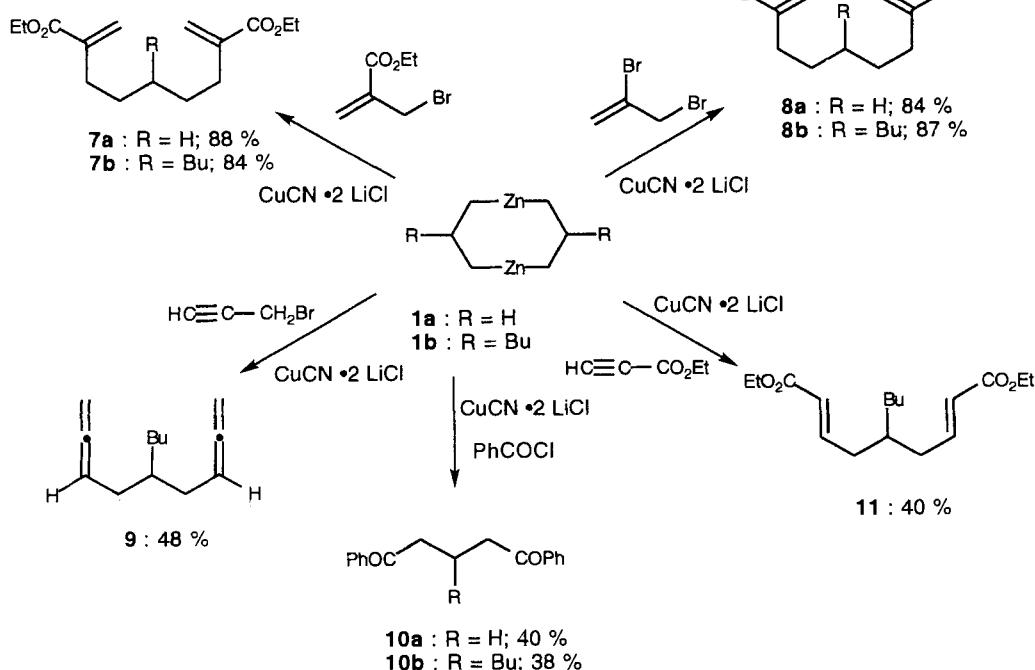
[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Chem. H. Eick
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/282189

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) unterstützt. Wir danken den Firmen BASF AG, Witco, Schering AG, Callery, Bayer AG, Sipsy SA und Chemetall GmbH für die großzügige Bereitstellung von Chemikalien.

NMR-Experimente und auch ein Vergleich mit Strukturen von 1,4-, 1,5- und 1,6-Dizinkverbindungen aus früheren Arbeiten von F. Bickelhaupt^[8] führten zu der Annahme einer achtgliedrigen „cyclischen“ Struktur für **1a, b** im Gegensatz zu einer offenkettigen Polymerstruktur ($\text{ZnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{n}$). Das ^{13}C -NMR-Spektrum des 2-Butyl-substituierten 1,3-Dizinkderivats **1b**^[7] zeigt jeweils zwei scharfe Signale gleicher Intensität für C(1), C(2) und für die Methylengruppe, die an C(2) gebunden ist, was die Bildung eines 1:1-*cis/trans*-Gemisches für **1b** nahelegt. Die Reaktion eines äquimolaren Gemisches von **5a** und **5b** mit Diethylzink ergibt ein Produkt bzw. Produktgemisch, deren ^{13}C -NMR-Spektren breitere Signale unterschiedlicher Intensität für C(1), C(2) und für die Methylengruppe an C(2) aufweist. Dieser Befund kann mit der zusätzlichen Bildung eines mono-substituierten 1,5-Dizinkacyclooctans **6** neben **1a** und **1b** erklärt werden^[9].

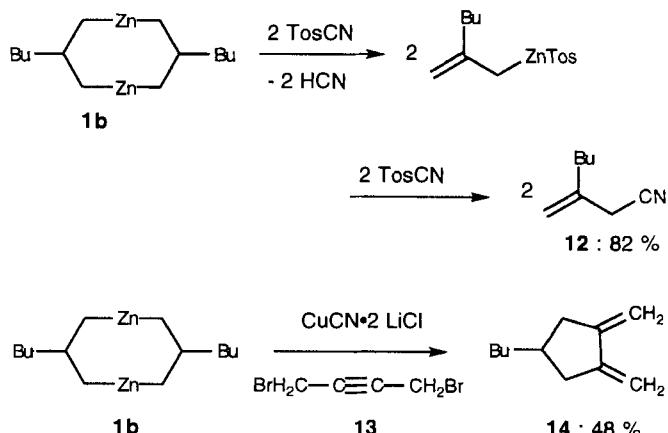


Die Dimetallreagentien **1a, b** reagieren nicht direkt mit Elektrophilen^[10], setzen sich jedoch in Gegenwart von Kupfer(I)-Salzen wie $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ ^[11] mit Allylhalogeniden oder Propargylbromiden bei -60°C in sehr guten Ausbeuten (84–89 %) zu den Bisallylprodukten **7a, b** und **8a, b** sowie dem Bisallen **9** um. Verwendet man Elektrophile niedrigerer Reaktivität, so werden höhere Reaktionstemperaturen benötigt. Die intermediären 1,3-Dikupferreagentien weisen eine deutlich geringere Stabilität auf als die 1,3-Dizinkvorläuferverbindungen, was zu einer teilweisen Zersetzung dieser Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen einer Acylierung (-10°C , 10 h) oder der Addition an Ethylpropiolat (-15°C , 3 h) unter Bildung von **10a, b** und **11** in niedrigen Ausbeuten führt (ca. 40 %, Schema 2).



Schema 2.

Ein allyliertes Reduktionsnebenprodukt (1-Phenyl-3-but-en-1-ylbenzoat) entsteht bei der Reaktion von **1a** mit Benzoylchlorid. Ein ähnliches Phänomen hat Bickelhaupt bei 1,3-Dimagnesiumverbindungen beobachtet, die sich als Hydriddonoren verhalten können. Dieser Reaktionsweg wird bei der Umsetzung von **1b** mit Tosylcyanid beschritten^[12], wobei das ungesättigte Cyanid **12** als einziges Produkt in 82 % Ausbeute erhalten wird (Schema 3). Bemerkenswert ist die Reaktion von **1b** mit einem Biselektrophil wie 1,4-Dibrom-2-butan **13**^[13], die 1,2-Bis(*exo*)-Methylencyclopentan **14** in einem Schritt in 48 % Ausbeute liefert (Schema 3).



Schema 3.

Zusammenfassend haben wir eine neue einfache Synthese von 1,3-Dizinkderivaten unter Verwendung von Bor-Zink-Austauschreaktionen entwickelt und gezeigt, daß diese Reagentien in sehr guten Ausbeuten allyliert und allenliert werden können. Darüber hinaus können wir über eine neue Cyclisierungsreaktion berichten. Weitere Forschungsarbeiten bezüglich der Synthese, Struktur und Reaktivität von 1,3-Dizinkverbindungen werden zur Zeit in unseren Laboratorien durchgeführt.

Experimentelles

Diethyl(2-butylallyl)boran **4b**: Eine Lösung von 2-Butylallylboran (16.29 g, 92 mmol) in 90 mL THF wurde zu zerkleinertem Zinkfolie (6.9 g, 92 mmol) in 2 mL THF so zugeropft, daß die Temperatur nicht über 10°C ansteigt [4]. Nach 2 h Rühren bei 25°C war die Reaktion unter Bildung des entsprechenden Zinkreagens **2b** (ca. 70 % Ausbeute gemäß GC-Analyse einer iodolierten Probe des Reaktionsgemisches) beendet. Nun erfolgte die Zugabe von **3** [3] (11.40 g, 64 mmol). Das Rohprodukt wurde durch Destillation (Sdp. $31^\circ\text{C}/0.2\text{ mmHg}$) gereinigt, wodurch **4b** (2.15 g, 12.9 mmol) als farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

1,3-Bis(diethylboryl)-2-butylpropan **5b**: Das oben beschriebene Allylboran **4b** (2.15 g, 12.9 mmol) wurde 2 h bei 25°C mit Diethylboran-Dimethylsulfidkomplex [3] (1.17 g, 12.9 mmol) umgesetzt.

Nicht abreagiertes Diethylboran und Dimethylsulfid wurde abdestilliert, wobei **5b** (2.49 g, 10.6 mmol, 82 % Ausbeute) als Rohprodukt erhalten wurde, das ohne weitere Reinigung direkt in der nächsten Reaktionsstufe eingesetzt wurde.

5-Butyl-1,2,7,8-nonatetraen **9**: In einem 50 mL-Zweihalskolben, der mit einem Argonanschluß und einem Gummiseptum versehen war, wurden bei 0 °C **5b** (1.2 g, 5 mmol) und Diethylzink (2.0 mL, 20 mmol) vorgelegt. Nach 0.5 h bei 0 °C wurde überschüssiges Diethylzink und gebildetes Triethylboran im Vakuum (0 °C, 3 h, dann 25 °C, 1 h bei 0.1 mm Hg) entfernt, wodurch das rohe 3,7-Dibutyl-1,5-dizinkacyclooctan **1b** als graues Öl erhalten wird. Zufriedenstellende ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden erhalten. Die Zinkverbindung **1b** ist mindestens einen Tag bei 0 °C unter Lichtausschluß stabil (keine signifikante Veränderung des NMR-Spektrums). **1b** wurde mit 8 mL THF verdünnt, auf –60 °C gekühlt und mit CuCN · 2LiCl [10] (1.74 mg, 10 mmol) in 12 mL THF per Spritze versetzt. Anschließend wurde Propargylbromid (2.60 g, 17.5 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf 25 °C erwärmt und 0.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung [10] und Entfernen der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Hexan) gereinigt, wobei **9** (760 mg, 4.35 mmol, 89 % Ausbeute) als gelbes Öl erhalten wurde.

Eingegangen am 7. September 1995 [Z 8375]

Stichworte: Borverbindungen · 1,5-Dizinkacyclooctan · Zinkverbindungen

- [1] a) F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1020–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 990–1005; b) *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 1–14; c) J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 242–243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 248–249; d) *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3336–3337; e) J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 69–82.
- [2] L. C. Costa, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2390–2391.
- [3] a) F. Langer, J. R. Waas, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5261–5264; b) F. Langer, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *Synlett* **1994**, 410–412; c) L. Schwink, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9007–9010; d) A. Devasagayaraj, L. Schwink, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3311–317.
- [4] Allylzinkbromide können leicht durch die direkte Insertion von Zink aus zerkleinerter Zinkfolie mit den entsprechenden Allylbromiden synthetisiert werden (THF, 5–10 °C, 2–3 h, 90–95 % Ausbeute): M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. France* **1962**, 974–987.
- [5] a) A. Pelter, K. Rowe, D. N. Sharrocks, K. Smith, C. Subrahmanyam, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 2087–2090; b) F. Langer, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1993**.
- [6] R. Köster, G. Griasnow, W. Larbig, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 672, 1–34.
- [7] ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **1a**, **b**: **1a**: ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]THF): δ = 0.22 (m, 8H), 1.82 (m, 4H); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]THF): δ = 22.4 (C(1)), 27.7 (C(2)). **1b**: ¹H-NMR (500 MHz, [D₈]THF): δ = 0.30–0.55 (m, 8H), 0.80–0.95 (m, 6H), 1.10–1.35 (m, 12H), 2.10–2.20 (m, 2H); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₈]THF): δ = 15.0 (CH₃), 24.5 (CH₂), 30.0, 30.3 (C(1)), 32.0 (CH₂), 38.5, 38.9 (C(2)), 48.3, 49.1 (CH₂ gebunden an C(2)).
- [8] F. J. M. Freijee, J. W. F. L. Seetz, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 217–221.
- [9] Zahlreiche Versuche zur Bestimmung des Aggregationsgrades von **1** durch Differentialdampfdruck-Osmometrie, gemäß den Versuchen von Bickelhaupt, führten bei allerding schlechter Reproduzierbarkeit unserer Ergebnisse und einer großen Standardabweichung zu dem erwarteten Assoziationsgrad von 2.
- [10] Übersichtsartikel über Reaktionen von Organozinkverbindungen: P. Knochel, R. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117–2188.
- [11] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390–2392.
- [12] I. Klement, K. Lennick, C. E. Tucker, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4623–4626.
- [13] a) L. Zhu, R. D. Rieke, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2865–2866; b) H. Ochiai, Y. Tamaru, K. Tsubaki, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4418–4420.

Ein beständiger Katalysator für die partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas: Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO₃, in situ aus einer Perowskitvorstufe hergestellt

Takashi Hayakawa*, Hideaki Harihara, Arnfinn G. Andersen, Andrew P. E. York, Kunio Suzuki, Hiroyuki Yasuda* und Katsuomi Takehira*

Die katalytische partielle Oxidation von Methan zu Synthesegas wird intensiv untersucht^[1–4]. Dieser Prozeß hat gegenüber dem herkömmlichen Verfahren des Dampfreformierens von Methan zu Synthesegas Vorteile, da dieser Prozeß stark endotherm ist und dabei Synthesegas mit einem H₂/CO-Verhältnis ≥ 3 entsteht. Für die partielle Oxidation von CH₄, bei der Synthesegas mit einem H₂/CO-Verhältnis von ungefähr 2 entsteht, ist die Methanolherstellung ein idealer Folgeprozeß. Die Edelmetalle Ru, Rh, Pd, Ir und Pt auf Aluminiumoxid als Träger^[1] oder Platin- und Rhodiumoberflächen auf einem metallbeschichteten Keramikmonolithen^[3] eignen sich für diese Oxidation als Katalysatoren. Einige Übergangsmetallocide in Verbindung mit Erdalkalimetallociden oder Oxiden der Seltenen Erden sind bereits bei geringen Temperaturen (300 °C) katalytisch aktiv^[4]; jedoch traten im Katalysatorbett heiße Flecken auf, deren wirkliche Temperatur bis zu 370 K höher war als die mit einem Thermoelement gemessene^[5]. Ni/Al₂O₃, ein typischer Katalysator für das Verfahren des Dampfreformierens, wurde auf seine Eignung zur partiellen Oxidation von CH₄ bei Temperaturen von > 700 °C geprüft^[2]. Bei diesem Prozeß soll zuerst ein Teil des CH₄ zu H₂O und CO₂ oxidiert und anschließend CH₄ mit H₂O und CO₂ reformiert werden.

Bei der Herstellung von Synthesegas aus CH₄ tritt häufig Koksbildung am Katalysator auf, was zu dessen Inaktivierung führt. Trotzdem wurde die Koksbildung häufig ignoriert^[2–5], außer von Claridge et al.^[6], die beobachteten, daß der relative Anteil der Koksbildung in der Reihe Ni > Pd > Rh > Ir abnimmt^[6]. Wir haben kurz über die Wirksamkeit eines (Ca,Sr)(Ti,Ni)-Oxids bei der Oxidation von CH₄ zu Synthesegas berichtet, wobei der Ni-Katalysator durch eine In-situ-Reduktion perowskitähnlicher Vorstufen dargestellt wurde^[7]. Der Ca_{1-x}Sr_xTiO₃-Perowskit spielt wahrscheinlich eine wichtige Rolle als Träger des Ni-Katalysators. Wir diskutieren nun im Detail die Wirksamkeit des (Ca,Sr)(Ti,Ni)-Oxidkatalysators bei der partiellen Oxidation von CH₄ zu Synthesegas und seine Beständigkeit gegenüber Koksbildung.

Um die Wirkung des Perowskit-Trägers zu bestätigen, wurden die Ni-Katalysatoren mit drei Verfahren dargestellt, dem Citratverfahren (Ni/Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(cit)), dem Imprägnierverfahren (Ni/Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(imp)) und dem Mischungsverfahren (Ca_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1.0}Ni_{0.2}O). Die Ergebnisse der CH₄-Oxidation an diesen Katalysatoren sind in Abbildung 1 dargestellt. Der aktivste Katalysator war Ni/Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(cit), gefolgt von Ni/Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃(imp). Nach 2 h Reduktion mit CH₄ (1.0 L h⁻¹)

[*] Dr. T. Hayakawa, Dr. K. Takehira, H. Harihara, Dr. A. P. E. York, Dr. K. Suzuki
Department of Surface Chemistry, National Institute of Materials and Chemical Research
AIST, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
Telefax: Int. + 298/54-4709
E-mail: takehira@nimc.go.jp

Dr. H. Yasuda
Institute of Research and Innovation
Takada 1201, Kashiwa, Chiba 277 (Japan)
Dr. A. G. Andersen
Nycomed Imaging AS
P.O. Box 4220, Torshov, N-0401 Oslo (Norwegen)