

Tabelle 2. Enantioselektive Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen 1, katalysiert durch den Palladium-Komplex mit *p*-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-TRAP 4e als Ligand [a].

Nr.	R (1)	T[°C]	2:3[b]	Ausb.[%]	ee[%][c] (Konfig.)[d]
1	SiMe <sub>3</sub> ( <b>1a</b> )	0	>98:2	24	76 (R)
2[e]	SiMe <sub>2</sub> Ph ( <b>1b</b> )	0	>98:2	27	66 (R)
3[f]	CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ( <b>1c</b> )	25	3.5:1	68	95 (R)
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiMe <sub>3</sub> ( <b>1d</b> )	35	>15:1	71	65 (R)
5	Me ( <b>1e</b> )	35	8.1:1	71	34 (R)[h]
6	Et ((E)- <b>1f</b> )	35	8.9:1	74	69 (R)
7[g]	Et ((Z)- <b>1f</b> )	35	>15:1	66	59 (S)
8	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ( <b>1g</b> )	35	6.8:1	73	67 (R)
9	CH <sub>2</sub> Ph ( <b>1h</b> )	35	5:1	75	75 (R)
10	CH <sub>2</sub> CHMe <sub>2</sub> ( <b>1i</b> )	35	>15:1	80	53 (R)

[a] Siehe Experimentelles, Reaktionszeit 24 h. [b] Bestimmt durch <sup>1</sup>H-NMR. [c] Für alle Verbindungen durch HPLC (Chiralcel OJ) bestimmt. Zur Ermittlung der ee-Werte wurde 3 durch Behandlung mit einem Überschuss an Phenylmaleinsäureamid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entfernt. [d] Analog zum Elutionsverhalten von **2e** (R = Me) bei der HPLC-Analyse an einer chiralen Phase angegeben. [e] Reaktionszeit 48 h. [f] Reaktionszeit 20 h. [g] Z:E = 96:4. [h] Lit. [12].

gruppe in die Homoallylposition verringerte sterische Hindernisse führte interessanterweise zu einer deutlich erhöhten Enantioselektivität von bis zu 95 %. Allerdings kann dieses Ergebnis nicht allein mit sterischen Effekten erklärt werden, denn die ee-Werte mit Verbindungen, die in der Homoallylposition Alkyl- oder Phenylgruppen aufweisen (**1g–i**), gaben niedrigere Werte (Nr. 8–10). Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß (*Z*)-**1f** das entgegengesetzt konfigurierte Produkt ergab wie (*E*)-**1f** (Nr. 6, 7). Die Verwendung von diastereomererenreinen Eninen ist daher eine wesentliche Voraussetzung für hohe Produkt-Enantiomerenüberschüsse.

Die Enantioselektivität hing auch vom Substituenten der Sulfonamidgruppe ab. Das Konzept, die Konformation des Intermediates **A** durch große Substituenten zu stabilisieren, erwies sich als nicht tragfähig, da die Selektivitäten mit der Größe dieser Gruppe kontinuierlich abnahmen (Werte nicht angegeben). Die Cyclisierung eines entsprechenden Methansulfonamid-Enins (R = SiMe<sub>3</sub>) verlief mit sehr geringer Enantioselektivität (0 °C, 11 % ee). Dieser niedrige Wert deutet darauf hin, daß der Einfluß der Sulfonamidgruppe elektronischer Art ist.

### Experimentelles

Eine Lösung von [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]·CHCl<sub>3</sub> (2.2 mg, 2.25 Mol-%) und *p*-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-TRAP **4e** (8.6 mg, 8.1 Mol-%) in Toluol (0.5 mL) wurde unter Stickstoff bei 25 °C 30 min gerührt (dba = Dibenzylidenacetone). Dann wurden Essigsäure (15 mg) und nach 5 min **1c** (31.0 mg, 0.093 mmol, Nr. 3 in Tabelle 2) zugegeben und die Mischung 20 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Reinigen des Rückstands durch préparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Hexan/EtOAc 5/1) wurde ein Gemisch aus **2c** und **3c** erhalten (2c:3c = 3.5:1, 21.1 mg, 68%). Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wurde **3c** durch Röhren einer Lösung dieses Gemisches in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL) mit Phenylmaleinsäureamid (ca. 10 Äquiv.) entfernt. Durch préparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Hexan/EtOAc 5/1) wurde reines **2c** isoliert (95% ee (R), Chiralcel OJ,  $[\alpha]_D^{25} = +31.9$  (c = 0.31 in CHCl<sub>3</sub>)).

Ein eingegangen am 30. September 1995 [Z 8437]

**Stichworte:** Asymmetrische Synthesen · Cyclisierungen · Enine · Komplexe mit Phosphorliganden · Palladiumverbindungen

- [1] Übersichtsartikel: a) B. M. Trost in *Studies in Natural Product Chemistry. Stereoselective Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: Atta-ur-Rahman), Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 277–282; b) *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34–42.
- [2] a) B. M. Trost, G. J. Tanoury, M. Lautens, C. Chan, D. T. MacPherson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4255–4267; b) B. M. Trost, D. L. Romero, F. Rise, *ibid.* **1994**, *116*, 4268–4278; c) B. M. Trost, M. Lautens, C. Chan, D. J. Jebaratnam, T. Mueller, *ibid.* **1991**, *113*, 636–644; d) B. M. Trost, M. Lautens, *ibid.* **1985**, *107*, 1781–1783.
- [3] B. M. Trost, D. C. Lee, F. Rise, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 651–654.

- [4] B. M. Trost, B. A. Czeskis, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 211–214.
- [5] (*R,R*)-(S,S)-TRAP = (*R,R*)-2,2'-Bis[(*S*)-1-(diarylphosphanyl)ethyl]-1,1'-bi-ferrocen: a) M. Sawamura, H. Hamashima, M. Sugawara, R. Kuwano, Y. Ito, *Organometallics* **1995**, *14*, 4549–4558; b) M. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 593–596.
- [6] CHIRAPHOS = 2,3-Butandiylibis(diphenylphosphan): M. Fryzuk, B. J. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262–6267.
- [7] DIOP = 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphanyl)butan: H. B. Kagan, T.-P. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429–6433.
- [8] BPPFA = 1-[1-(Dimethylamino)ethyl]-1'-2-bis(diphenylphosphanyl)ferrocen, PPFA = 1-[1-(Dimethylamino)ethyl]-2-(diphenylphosphanyl)ferrocen: T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kogotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138–1151.
- [9] BINAP = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl: A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932–7934.
- [10] R. Kuwano, M. Sawamura, J. Shirai, M. Takahashi, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5239–5242.
- [11] Allylsilane wurden bereits in einer asymmetrischen intramolekularen Heck-Reaktion verwendet: L. F. Tietze, R. Schimpf, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1138–1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1089–1090.
- [12] Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses und der absoluten Konfiguration wurde der Phenylsubstituent der Sulfonamidgruppe gegen eine *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-Gruppe ausgetauscht [Li/NH<sub>3</sub> / –78 °C, Boc<sub>2</sub>O/Et<sub>3</sub>N]. Der Drchwert des resultierenden Carbamates ( $[\alpha]_D^{20} = +12.9$  (c = 0.35 in CHCl<sub>3</sub>)) wurde mit dem bekannten Wert für das (*S*)-konfigurierte Carbamat (>96 % ee) verglichen ( $[\alpha]_D^{20} = -37.3$  (c = 0.55 in CHCl<sub>3</sub>), W. Oppolzer, T. N. Birkinshaw, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6995–6998).

### Isolierte Hg<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Quadrate in BaHg<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Strukturbestimmung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie \*\*

William T. A. Harrison\*, Lumei Liu und Allan J. Jacobson

In vielen Arbeiten wurde in den vergangenen Jahren über quecksilberhaltige Hochtemperatur-Supraleiter<sup>[1–4]</sup> berichtet, die alle isolierte, lineare, hantelförmige O-Hg<sup>II</sup>-O-Einheiten enthalten. Bei eigenen Synthesen von barium- und quecksilberhaltigen Phasen beobachteten wir die Bildung der neuen Verbindung BaHg<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1**, die nachstehend beschrieben wird. Einkristalle von BaHg<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht erhalten werden, die Struktur<sup>[5]</sup> von **1** ließ sich aber aus Röntgenpulverdaten mittlerer Auflösung bestimmen<sup>[6]</sup>. Diese Phase mit isolierten Hg<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Quadraten ist das erste gut charakterisierte Bariumquecksilberoxidchlorid.

Die Struktur von **1** (Tabelle 1; Abb. 1) wird aus verzerrten Quadraten alternierender Quecksilber- und Sauerstoffatome aufgebaut. Die Hg-Atome befinden sich auf den Seiten des Quadrats und die O-Atome in den Ecken [*d*(Hg-O) = 2.03(3) Å und 2.09(4) Å]. Der O-Hg-O-Winkel beträgt 169.0(2)° und der Hg-O-Hg-Winkel 101.1(2)°. Diese absolut ebenen Hg<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Einheiten sind in der *ab*-Ebene ausgerichtet. Vier lange Hg-Cl-Bindungen (*d* > 3.03 Å) zu zwei Cl(2)- und zwei Cl(3)-Atomen ver-

[\*] Dr. W. T. A. Harrison  
Department of Chemistry  
University of Western Australia  
Nedlands, WA 6907 (Australia)  
Telefax: Int. +9/380 1005  
E-mail: wtah@chem.uwa.edu.au

L. Liu, Prof. A. J. Jacobson  
Center for Superconductivity and Department of Chemistry  
University of Houston, Houston, TX 77204-5641 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde teilweise durch die National Science Foundation unterstützt.

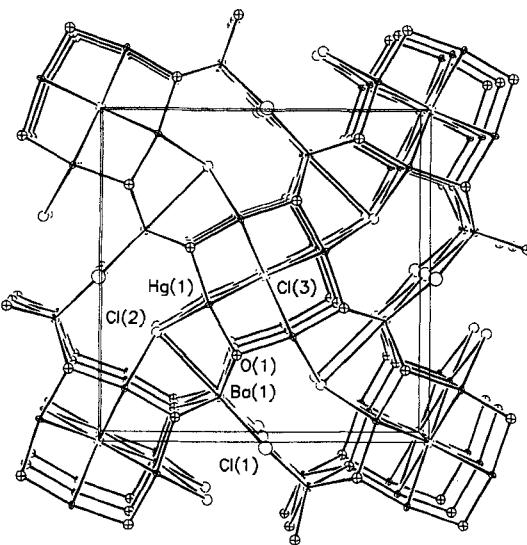


Abb. 1. ORTEP-Ansicht der Struktur von 1 entlang der kristallographischen *c*-Achse.

Tabelle 1. Atomlageparameter und Temperaturfaktoren in 1.

Atom	<i>W</i> [a]	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> [ $\text{\AA}^2$ ]
Hg(1)	8 <i>j</i>	0.5789(3)	0.3272(3)	1/2	0.0078 [b]
Ba(1)	4 <i>g</i>	0.3648(4)	0.1352	0	0.0084 [b]
Cl(1)	2 <i>c</i>	1/2	0	1/2	0.02(1)
Cl(2)	4 <i>g</i>	0.673(2)	0.172	0	0.014(6)
Cl(3)	2 <i>a</i>	0	0	0	0.002(80)
O(1)	8 <i>j</i>	0.228(3)	0.089(3)	1/2	0.001(100)

[a] Wyckoff-Symbol. [b]  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2$ ] =  $\frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

vollständigen einen extrem zusammengedrückten  $\text{HgO}_2\text{Cl}_4$ -Oktaeder. Vier dieser verzerrten Oktaeder sind über zwei Cl(3)-Atome ecken- und über ein O(1)- und zwei Cl(3)-Atome flächenverknüpft. In *c*-Richtung sind sie über die Cl(3)-Atome zu unendlich ausgedehnten Säulen verbunden (Abb. 2). Ein Cl(3)-

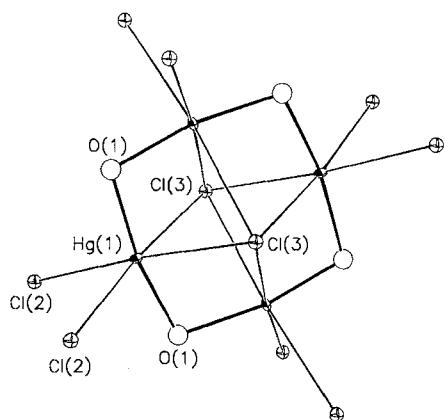


Abb. 2. Umgebung der  $\text{Hg}_4\text{O}_4$ -Quadrate in 1.

Atom wird von acht Hg-Atomen in Form eines gestreckten Würfels koordiniert. Die Säulen in *c*-Richtung sind über Kreuz in der *ab*-Ebene durch die Cl(2)-Atome verbunden, die an vier Hg-Atome und ein Ba-Atom in einer quadratisch pyramidalen Geometrie geknüpft sind (apicales Ba-Atom). Der minimale Hg-Hg-Abstand innerhalb des  $\text{Hg}_4\text{O}_4$ -Quadrates beträgt 3.182(4) Å.

Die Ba(1)- und Cl(1)-Atome vervollständigen die  $\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ -Struktur: Ein Ba(1)-Atom ist siebenfach von drei Cl- und vier O-Atomen in Form eines trigonalen überdachten Prismas koordiniert (Abb. 3) [ $d(\text{Ba-Cl}) = 3.119(4) - 3.22(2)$  Å,

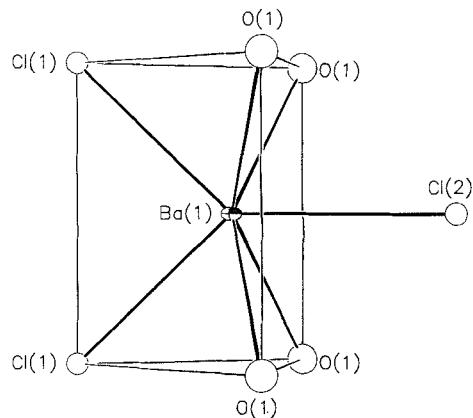


Abb. 3. Koordination von Barium in 1.

$d(\text{Ba-O}) = 2.74(2)$  Å]. Dies führt dazu, daß die Bindungswinkel am O(1)-Atom – es ist von zwei Ba- und zwei Hg-Atomen umgeben – trotz der großen Ungleichheit der Ba-O- und Hg-O-Bindungslängen denen in einem regelmäßigen Tetaeder ziemlich ähnlich sind. Schließlich ist das Cl(1)-Atom (quadratisch-planare Koordination) an vier benachbarte Ba-Atome gebunden. Wenn diese Ba-, O- und Cl-Atome isoliert betrachtet würden, ließe sich ein isoliertes, doppeltes Fischgrätenmuster erkennen, das sich entlang der *c*-Richtung ausbreitet.

Nimmt man die üblichen Oxidationsstufen für Barium, Chlor und Sauerstoff an, so sollten der Elektroneutralitätsbedingung gemäß alle Hg-Atome in  $\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$   $\text{Hg}^{II}$ -Zentren sein. Daraum können wir annehmen, daß alle  $\text{Hg}^I$ -Zentren des Edukts ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) durch Bariumperoxid zu zweiwertigen oxidiert wurden, was mit der Anwesenheit von pseudo-linearen O-Hg-O-Bindungseinheiten und dem minimalen Hg-Hg-Abstand (3.182 Å) in Einklang ist.  $\text{Hg}^I$ -Zentren enthaltende Phasen haben einen typischen minimalen Hg-Hg-Abstand von ~2.5 Å<sup>[17]</sup>, der sehr viel kleiner als der in 1 auftretende ist. Nimmt man an, daß in 1 ausschließlich  $\text{Hg}^{II}$ -Zentren vorliegen, so sind die isolierten  $\text{Hg}_4\text{O}_4$ -Einheiten formal elektrisch neutral.

Die isolierten  $\text{Hg}_4\text{O}_4$ -Quadrate in 1 sind in Systemen mit zweiwertigem Quecksilber einmalig. Viele quecksilber- und sauerstoffhaltige Phasen, wie  $\text{BaHgO}_2$ <sup>[3]</sup>,  $\text{CdHgO}_2$ <sup>[8]</sup> oder die oben angegebenen supraleitenden Phasen enthalten isolierte, hantelförmige O-Hg<sup>II</sup>-O-Gruppen, in denen die Sauerstoffatome nur mit einem nahe gelegenen Quecksilberkation assoziiert sind. Andere Phasen, wie  $\text{Hg}(\text{OHg})_4\text{Br}_2$ <sup>[9]</sup>, enthalten unendlich ausgedehnte Ketten aus  $\{\text{O}-\text{Hg}\}_{\infty}$ -Einheiten, in denen jedes O-Atom mit zwei nahe gelegenen zweiwertigen Hg-Zentren assoziiert ist.  $\text{Hg}_6\text{O}_4\text{Cl}_4$ <sup>[10]</sup> enthält auch  $\{\text{O}-\text{Hg}\}_{\infty}$ -Einheiten, aber diese sind zu Doppelketten verbunden, was einige dreifach an Hg-Atome koordinierte O-Atome umfaßt.  $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{CrO}_4$ , über das vor kurzem berichtet wurde<sup>[11]</sup>, enthält neue, unendlich ausgedehnte Schichten aus Sechsringen mit gemeinsamen Ecken aus Quecksilber(II)-Zentren (zweifach koordiniert) und Sauerstoffatomen (dreifach koordiniert), die isolierte  $[\text{Cr}^{VI}\text{O}_4]^{2-}$ -Tetraeder umgeben.

$\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  konnte hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Die Genauigkeit der aus der Verfeinerung des Strukturmodells anhand des Röntgenpulverdiagramms erhalten-

nen Atomparameter ist ziemlich zufriedenstellend. Die Temperaturfaktoren des Cl(3)- und des O(1)-Atoms sind klein, aber ihre Unschärfe ist groß. Die Kristallchemie von 1 ist im Einklang mit der Annahme, daß die Hg-Zentren in dieser Phase ausschließlich die Oxidationsstufe +2 aufweisen. Sie bilden bisher unbekannte  $\text{Hg}_4\text{O}_4$ -Quadrate.

#### Experimentelles

$\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  wurde durch Reaktion von  $\text{BaO}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  im Molverhältnis 2:3 synthetisiert. Die Reagentien wurden innig vermischt und in einem unter Vakuum ( $10^{-3}$  Torr) abgeschmolzenen Pyrexrohr eingeschlossen, das drei Tage auf  $360^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Nach der Reaktion wurde ein Ende des Rohrs auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das überschüssige  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  durch Sublimation entfernt. Reines  $\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  wurde als elfenbeinfarbene, mikrokristallines Pulver gewonnen, das ein anderes Röntgenpulverdiagramm als die der Ausgangsmaterialien oder bekannter quecksilber- und bariumhaltiger Phasen ergab. Die Röntgenmikroanalyse (EDAX) zeigte annähernd ein Ba:Hg:Cl-Verhältnis von 1:2:2.

Die Kristallstruktur von  $\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  wurde aus Röntgenpulverbeugungsdaten (Scintag automatisiertes Diffraktometer,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung;  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) bestimmt. Das primitiv tetragonale Pulvermuster des  $\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  wurde mit TREOR90 indiziert und mögliche Raumgruppen wurden durch Überprüfen der Indizierung im Hinblick auf systematische Auslösungen bestimmt. Die Startpositionen für das

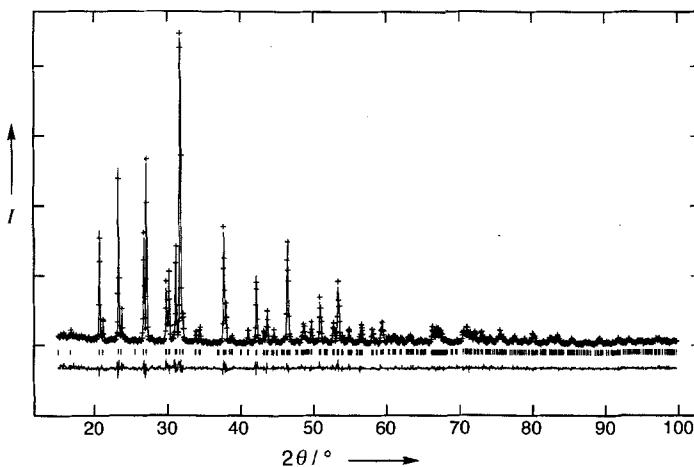


Abb. 4. Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgenpulverdiagramm nebst Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung für  $\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Erlaubte Positionen der Reflexe sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Tabelle 2. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] in 1.

Hg(1)–Cl(2) × 2	3.030(4)	Hg(1)–Cl(3) × 2	3.107(2)
Hg(1)–O(1)	2.09(3)	Hg(1)–O(1)	2.03(3)
Ba(1)–Cl(1) × 2	3.119(4)	Ba(1)–Cl(2)	3.22(2)
Ba(1)–O(1) × 4	2.74(2)		
Cl(2)–Hg(1)–Cl(2)	90.1(2)	Cl(2)–Hg(1)–Cl(3)	91.16(9)
Cl(2)–Hg(1)–Cl(3)	175.0(4)	Cl(2)–Hg(1)–O(1)	99.1(7)
Cl(2)–Hg(1)–O(1)	88.7(7)	Cl(3)–Hg(1)–Cl(3)	87.22(6)
Cl(3)–Hg(1)–O(1)	85.5(6)	Cl(3)–Hg(1)–O(1)	86.5(6)
O(1)–Hg(1)–O(1)	169(2)		
Cl(1)–Ba(1)–Cl(1)	86.8(2)	Cl(1)–Ba(1)–Cl(2)	136.59(6)
Cl(1)–Ba(1)–O(1)	70.2(5)	Cl(1)–Ba(1)–O(1)	137.4(7)
Cl(2)–Ba(1)–O(1)	74.1(6)	O(1)–Ba(1)–O(1)	102.9(9)
O(1)–Ba(1)–O(1)	68.1(1)	O(1)–Ba(1)–O(1)	148(2)
Ba(1)–Cl(1)–Ba(1)	86.8(2)	Ba(1)–Cl(1)–Ba(1)	93.2(2)
Ba(1)–Cl(1)–Ba(1)	180		
Hg(1)–Cl(2)–Hg(1)	90.1(2)	Hg(1)–Cl(2)–Hg(1)	86.7(2)
Hg(1)–Cl(2)–Hg(1)	160.6(7)	Hg(1)–Cl(2)–Ba(1)	80.3(4)
Hg(1)–Cl(3)–Hg(1)	87.22(6)	Hg(1)–Cl(3)–Hg(1)	61.59(4)
Hg(1)–Cl(3)–Hg(1)	118.41(4)	Hg(1)–Cl(3)–Hg(1)	92.78(6)
Hg(1)–Cl(3)–Hg(1)	180		
Hg(1)–O(1)–Hg(1)	101(2)	Hg(1)–O(1)–Ba(1)	112.2(8)
Hg(1)–O(1)–Ba(1)	114.5(8)	Ba(1)–O(1)–Ba(1)	102.9(9)

Ba-, das Hg- und zwei Cl-Atome in der Raumgruppe  $P4/mmb$  (Nr. 127) wurden mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms SIRPOW90 bestimmt. Die Ausgangspositionen wurden durch Rietveld-Verfeinerung (GSAS) des Röntgenpulverdiagramms verbessert. Die anderen Atome (ein Cl-, ein O-Atom) konnten leicht in den Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und dem Modell hinzugefügt werden. Die Verfeinerung von 30 Profil- und Atomparametern konvergierte zu abschließenden Abweichungen von  $R_e = 0.097$ ,  $R_{wp} = 0.138$ ,  $R_{F2} = 0.0621$  und  $\chi^2 = 1.77$ . Die endgültigen Rietveld-Profil sind in Abbildung 4 gezeigt. Tabelle 2 zeigt Bindungslängen und -winkel in 1.

Ein eingegangen am 19. September 1995 [Z 8410]

**Stichworte:** Bariumverbindungen · Quecksilberverbindungen · Röntgenpulverdiffraktometrie · Strukturaufklärung · Supraleiter

- [1] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio, *Nature (London)* **1993**, *362*, 226.
- [2] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Gao, H. R. Ott, *Nature (London)* **1993**, *363*, 56.
- [3] O. Chmaissem, Q. Huang, S. N. Putilin, M. Marezio, A. Santoro, *Physica C* **1993**, *212*, 259.
- [4] L. W. Finger, R. M. Hazen, R. T. Downs, R. L. Meng, C. W. Chu, *Physica C* **1994**, *226*, 216, zit. Lit.
- [5]  $\text{BaHg}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ :  $M_r = 641.42$ , tetragonal,  $P4/mmb$  (Nr. 127),  $a = 11.8442(5)$ ,  $c = 4.2865(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 601.33(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 1064$ .
- [6] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447; W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 724.
- [7] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, **1984**, S. 917.
- [8] T. Hansen, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *620*, 1137.
- [9] K. Aurivillius, *Ark. Kemi.* **1965**, *23*, 469.
- [10] K. Aurivillius, C. Stålhandske, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 79.
- [11] T. Hansen, H. Müller-Buschbaum, L. Walz, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 47.

#### Parallele Festphasensynthesen durch Ugi-Mehrkomponentenkondensation\*\*

Paul A. Tempest, S. David Brown und Robert W. Armstrong\*

Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

Die kombinatorische Synthese von Substanzbibliotheken, die aus niedermolekularen organischen Verbindungen bestehen, ist ein neuer Ansatz, um den Einfluß der Molekülstruktur auf die biologische Aktivität zu untersuchen<sup>[1]</sup>. Die bisherigen Bemühungen hierzu konzentrierten sich auf die Festphasensynthese eines zentralen Satzes von Atomen (oder eines Pharmakophors), wobei die Diversität durch die schrittweise Einführung von Untereinheiten auf jeder Stufe einer linearen Synthesefolge erreicht wird<sup>[2]</sup>. Die theoretische Zahl von Verbindungen in so erhaltenen Bibliotheken hängt direkt von der Zahl der Syntheseschritte und von der Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen für jeden Schritt ab. Eine alternative Strategie zur Herstellung von Substanzbibliotheken macht von Mehrkomponenten-Kondensationsreaktionen (MCCs) Gebrauch<sup>[3]</sup>; deren Produkte sind also in nur einem Syntheseschritt zugänglich. Der potentiell-

[\*] Prof. R. W. Armstrong, P. A. Tempest, S. D. Brown  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California, Los Angeles  
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)  
Telefax: Int. + 310/825-0767

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (Grant GM-20080) gefördert. Wir danken Dr. E. J. Moran, Ontogen Corp., Carlsbad, CA, für Diskussionen über experimentelle Details.