

Abb. 2. Laser-Blitzphotolyse von **1c** bei 351 nm (1.5 mM **1c** in 0.1 M Phosphatpuffer, pH 7.2, 20 °C). Oben: Transiente Absorptionskurve 1 μs nach dem Laserpuls. Unten: Kinetische Verfolgung der Absorptionsänderung des Intermediates bei 400 nm. Der Pfeil zeigt den Beginn des Laserblitzes an.

Nitro-Intermediate von **1c** und **2c** fielen mit sehr ähnlichen Geschwindigkeiten ab (Tabelle 1). Wir nehmen an, daß die meßbare Abbaugeschwindigkeit der *aci*-Nitro-Intermediate mit der Geschwindigkeit der Freisetzung des korrespondierenden Produkts gleichgesetzt werden kann.^[15]

Sowohl **1c** als auch **2c** zeigten bei gereinigter Torpedo-Acetylcholin-Esterase inhibierende Wirkung. Die Inhibitierungskonstanten liegen im mikromolaren Bereich (Tabelle 1) und korrespondieren mit den für aromatische, eine quartäre Ammoniumgruppe aufweisende Moleküle erwarteten Werten. AChE blieb völlig stabil, wenn es den Laserblitzen (351 nm) ausgesetzt wurde. Das photolytisch aus **1c** entstandene Nebenprodukt, 2-Nitrosoacetophenon, hatte sogar bei einer Konzentration von 1 mM keine toxischen Einflüsse auf die Aktivität der Acetylcholin-Esterase (Daten hier nicht präsentiert).

Wir konnten zeigen, daß die Photolyse von **1c** und **2c** zu Noracetylcholin über ein *aci*-Nitro-Intermediate führt. **1c** weist ausgezeichnete kinetische Eigenschaften für die photochemische Freisetzung von Noracetylcholin auf ($k = 2.82 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 20 °C). Die Geschwindigkeitskonstante dieser photochemischen Fragmentierung ähnelt der TON der Acetylcholin-Esterase ($k \approx 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$). Die Quantenausbeute der Photolyse von **1c** sollte eine ausreichende photochemische Freisetzung von Noracetylcholin sicherstellen. So ist **1c** unter allen bisher synthetisierten Verbindungen die, deren Einsatz in zeitaufgelösten kristallographischen Studien zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus von Acetylcholin-Esterase am aussichtsreichsten ist.

Experimentelles

Die Details aller photochemischen Reaktionen, des AChE-Aktivitätsassays und der Studien zur Inhibition von AChE durch Liganden sind in Lit. [9] geschildert.

1c: Gelbe Kristalle. Schmp. 143–145 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.78 (d, 3H, *J* = 4.5 Hz), 1.97 (s, 3H), 2.92 (s, 3H), 3.08 (s, 3H), 3.65–3.72 (m, 2H), 4.32–4.41 (m, 2H), 5.39 (q, 1H, *J* = 4.5 Hz), 7.59–7.64 (m, 1H), 7.71–7.76 (m, 1H), 7.84–7.88 (m, 2H); MS (FAB, positive Ionen): *m/z* (%): 281.1 (100) [C₁₄H₂₁N₂O₄]; passende Elementaranalyse.

2c: Gelbe Kristalle, Schmp. 123–125 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.17 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 4.30–4.35 (m, 2H), 4.65–4.72 (m, 2H), 5.60 (s, 2H), 7.74–7.93 (m, 2H), 8.13–8.18 (m, 1H), 8.34–8.39 (m, 1H), MS (FAB, positive Ionen): *m/z* (%): 267.1 (100) [C₁₅H₁₉N₂O₄]; passende Elementaranalyse. HPLC-Analysen: C18-Umkehrphasen-Säule (250 mm × 3.9 mm), isokratische Eluierung

mit einer Mischung aus 30 % Acetonitril und 70 % einer wäßrigen Lösung aus 5 mM Natriumdodecylsulfat und 5 mM Natrumsulfat bei pH = 20.0.

Enzymatischer Assay für Noreacetylcholin: 100 μL-Aliquote von Photolyseproben wurden zu 900 μL einer Lösung aus einer Einheit Acetylcholin-Esterase, fünf Einheiten Cholin-Oxidase, vier Einheiten Peroxidase, 0.74 mM 4-Aminoantipyrin, 0.34 mM CaCl₂ · H₂O und 5.3 mM Phenol in 50 mM Tris-Puffer (pH = 7.8) gegeben. Nach 30 min bei 25 °C wurde die Rotfärbung bei 505 nm gemessen. Die entsprechende Menge Noracetylcholin wurde durch Messungen von Referenzlösungen bestimmt.

Eingegangen am 23. September 1996 [Z 9581]

Stichworte: Acetylcholinderivate · Bioorganische Chemie · Laser-Blitzphotolyse · 2-Nitrobenzyllderivate · Photolyse

- [1] G. P. Hess, *Biochemistry* **1993**, *32*, 989–1000.
- [2] D. M. Quinn, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 955–979.
- [3] M. Bazelyansky, E. Robey, J. F. Kirsch, *Biochemistry* **1986**, *25*, 125–130.
- [4] J. L. Sussman, M. Harel, F. Frolov, C. Oefner, A. Goldman, L. Toker, I. Silman, *Science* **1991**, *253*, 872–879.
- [5] M. Harel, I. Schalk, L. Ehret-Sabatier, F. Bouet, M. Goeldner, C. Hirth, P. H. Axelsen, I. Silman, J. L. Sussman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 9031–9035; M. Harel, G. J. Kleywegt, R. B. G. Ravelli, I. Silman, J. L. Sussmann, *Structure* **1995**, *3*, 1355–1366; Y. Bourne, P. Taylor, P. Marchot, *Cell* **1995**, *83*, 503–512; M. Harel, D. M. Quinn, H. K. Nair, I. Silman, J. L. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2340–2346.
- [6] D. R. Ripoll, C. H. Faerman, P. H. Axelsen, I. Silman, J. L. Sussman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5128–5132.
- [7] M. K. Gilson, T. P. Straatsma, J. A. McCammon, D. R. Ripoll, C. H. Faerman, P. H. Axelsen, I. Silman, J. L. Sussman, *Science* **1994**, *263*, 1276–1278.
- [8] G. K. Farber, *Curr. Biol.* **1995**, *5*, 1088–1090; D. W. J. Cruickshank, J. R. Hellwell, L. N. Johnson, *Time-Resolved Macromolecular Crystallography*, Oxford University Press, Oxford, **1992**.
- [9] L. Peng, M. Goeldner, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 185–191.
- [10] T. Milburn, N. Matsubara, A. P. Billington, J. B. Udgaonkar, J. W. Walker, B. K. Carpenter, W. W. Webb, J. Marque, W. Denk, J. A. McCray, G. P. Hess, *Biochemistry* **1989**, *28*, 49–55; J. W. Walker, J. A. McCray, G. P. Hess, *ibid.* **1986**, *25*, 1799–1805.
- [11] L. Peng, I. Silman, J. L. Sussman, M. Goeldner, *Biochemistry* **1996**, *35*, 10854–10861.
- [12] H. K. Nair, J. Seravalli, T. Arbuckle, D. M. Quinn, *Biochemistry* **1994**, *33*, 8566–8576; I. B. Wilson, E. Cabib, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 202–207.
- [13] V. N. R. Pillai, *Synthesis* **1980**, *1*, 1–26.
- [14] J. E. T. Corrie, D. R. Trentham in *Bioorganic Photochemistry Vol. 2: Biological Applications of Photochemical Switches* (Hrsg.: H. Morrison), Wiley, New York, **1993**, S. 243–305.
- [15] J. W. Walker, G. P. Reid, J. A. McCray, D. R. Trentham, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7170–7177.
- [16] S. Kim, C. H. Oh, J. S. Ko, K. H. Ahn, Y. J. Kim, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1927–1932.

Ungewöhnlich stabile Organoquecksilberhydride und -radikale **

Eiichi Nakamura,* Yong Yu, Seiji Mori und Shigeru Yamago

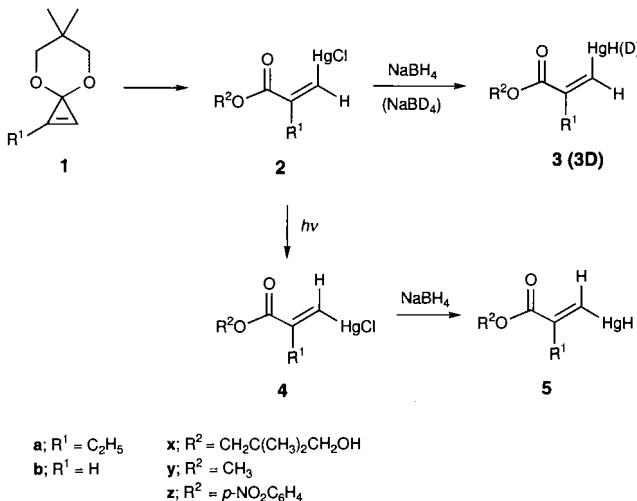
Das Interesse an der Charakterisierung der bis vor kurzem schwer faßbaren Organoquecksilberhydride^[1] nimmt stetig zu. Die Hydridreduktion von Organoquecksilberchloriden ist eine wichtige Methode zur Bildung von Kohlenstoffradikalen.^[2] Man nimmt an, daß diese Reaktion in drei Schritten abläuft: Bildung eines Organoquecksilberhydrids, homolytische Spal-

[*] Prof. E. Nakamura, Y. Yu, S. Mori
Department of Chemistry, The University of Tokyo
Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. +3/5800-6889
E-mail: nakamura@chem.s.u-tokyo.ac.jp

Dr. S. Yamago
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-01 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert (Monbusho-Stipendium an Y.Y.). Dem Institute for Molecular Science (Japan) danken wir für Rechenzeit und dem JSPS für ein Stipendium (S.M.).

tung der Hg-H-Bindung und sofortige Zersetzung des gebildeten Organoquecksilberradikals.^[3] Die experimentellen Beweise für diesen Mechanismus waren allerdings eher dürfzig. Erst kürzlich wurden einige Alkylquecksilberhydride isoliert, die in der Tat sehr instabil sind.^[1f] Die zweite Zwischenstufe, das Organoquecksilberradikal, konnte bisher nicht isoliert werden, und es gibt keinen direkten Hinweis auf ihre Existenz. Wir berichten hier über die erstmalige Darstellung der ungewöhnlich stabilen Organoquecksilberhydride **3** und -deuteride **3D**, die



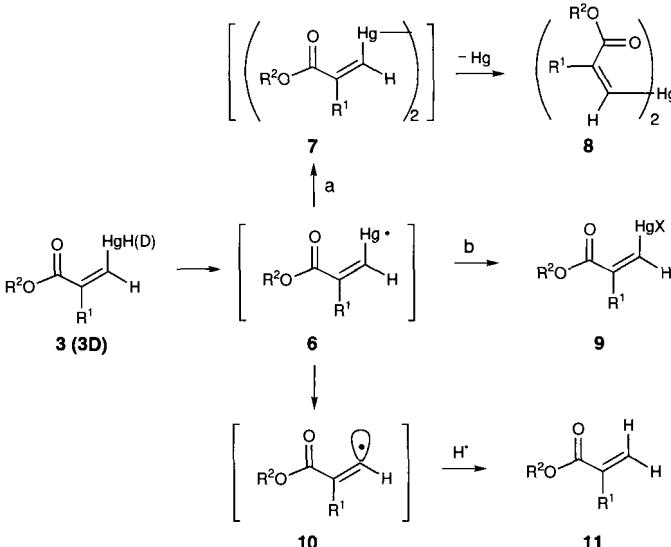
bedeutend stabiler sind als alle bisher beschriebenen Quecksilberhydride. Ferner zeigen wir, daß diese Hydride Organoquecksilberradikale **6** bilden, welche so stabil sind, daß sie intermolekular abgefangen werden können.

Die Reaktion des Cyclopropenonacetals **1a**^[4] mit Hg(OAc)₂ und die anschließende Umsetzung mit gesättigter NaCl-Lösung liefern stereospezifisch das (*Z*)-Alkenylquecksilberchlorid **2ax** in 92 % Ausbeute. Quecksilberchloride **2** mit anderen Gruppen R² wurden ebenfalls hergestellt.^[5] Die stereospezifische Überführung der Quecksilberchloride in die Hydride **3ay** und **3az** gelingt bei 0 °C mit NaBH₄. Mit dem unsubstituierten Cyclopropen **1b** wurden analog die Acrylate **3by** und **3bz** in 70–80 % Ausbeute erhalten. Die Photolyse des (*Z*)-Methylesters **2ay** lieferte das (*E*)-Alken **4ay** (28 % Ausbeute bei 60 % Rückgewinnung von **2ay**), welches in 78 % Ausbeute zum (*E*)-Alkenylquecksilberhydrid **5ay** reduziert wurde.

Die Hydridoquecksilberacrylate **3** und **5** sind sehr stabile, farblose Feststoffe. Die Stabilität nimmt vom Methylester **3ay** (Halbwertszeit $t_{1/2} = 34$ h bei 75 °C in C₆D₆) zum *p*-Nitrophenylester **3az** ($t_{1/2} = 74$ h bei 75 °C in C₆D₆) zu. Die *p*-Nitrophenylester **3az** und **3bz** bleiben als Feststoff bei 4 °C sowie in Benzol bei 25 °C viele Wochen unverändert. Das Hydrid **3az** zerfällt nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ($k = 2.6 \times 10^{-6}$ s⁻¹ bei 75 °C in entgastem C₆D₆). Das Deuterid **3Daz** ist deutlich langlebiger ($k = 9.6 \times 10^{-7}$ s⁻¹, $t_{1/2} = 201$ h bei 75 °C in entgastem C₆D₆).^[6] Die bemerkenswerte Stabilität von **3** steht in krassem Widerspruch zur Instabilität bekannter RHgH-Verbindungen ($t_{1/2} = 100$ min bei 20 °C für CH₃HgH in Benzol).^[1f, g] Einige spektroskopische Eigenschaften korrelieren mit der Stabilität der Verbindungen. So nimmt die Frequenz der Hg-H-Streckschwingung im IR-Spektrum (KBr) vom Methylester **3ay** (1969 cm⁻¹) zum *p*-Nitrophenylester **3az** (1983 cm⁻¹) zu, und die Hg-H-Kopplungskonstante im NMR-Experiment erhöht sich von 3118.3 Hz für **3ay** auf 3218.0 Hz für **3az**. Der Substituent R¹(Et, H) hat keinen großen Einfluß auf die Stabilität der Hydride. Die (*Z*)- und (*E*)-Isomere der Methylester **3ay**

und **5ay** sind etwa gleich stabil ($t_{1/2} = 34$ bzw. 23 h bei 75 °C in entgastem C₆D₆), was darauf hindeutet, daß eine koordinative Wechselwirkung zwischen der Estergruppe und dem Quecksilberatom die Stabilität der Hydride nicht stark beeinflußt. In Einklang damit ist, daß bei der Reduktion von 2-(Ethoxycarbonyl)-ethylquecksilber(II)-chlorid^[7] mit NaBH₄ das erwartete Quecksilberhydrid, das gesättigte Analogon von **3ay**, nicht entsteht.

Bei der Thermolyse von **3ay** und **3az** bildet sich neben metallischem Quecksilber fast ausschließlich die jeweilige Divinylquecksilberverbindung **8** (90–100 % Ausbeute), und die sonst üblichen Produkte der reduktiven Eliminierung (**11**) entstehen nur in Spuren (Schema 1). Die Bildung von **8** legt eine Beteiligung

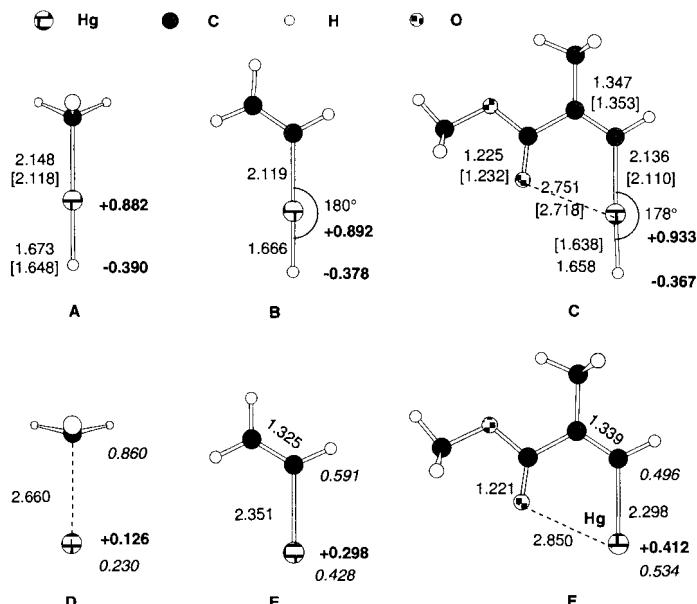


Schema 1. Thermolyse und Auffangreaktion von Organoquecksilberradikalen. Alle Reaktionen (in C₆D₆) laufen unter vollständiger Erhaltung der Olefingegometrie ab:
a) 75 °C in C₆D₆; b) NCS (3 Äquiv., 25 °C, 90%), Cl₃CBr (13 Äquiv., 50 °C, 76%, sowie **8**, 17%), CCl₄ (10 Äquiv., 23%, sowie **8**, 3%, und **11**, 73%) oder tBuBr (13 Äquiv., 50 °C, 6%, sowie **8**, 29%, und **11**, 64%).

des Dimers **7** nahe, was bedeutet, daß **6** langlebig genug für eine chemische Auffangreaktion sein muß. Bei Umsetzung von **3ay** mit den – hier nach abnehmender Halogendonorfähigkeit aufgeführten^[8] – Halogenierungsreagentien *N*-Chlorsuccinimid (NCS), Cl₃CBr, CCl₄ und tBuBr in C₆D₆ werden tatsächlich die halogenierten Produkte **9ay** (X = Cl bzw. Br) in 90, 76, 23 bzw. 6 % Ausbeute gebildet. Werden der Reaktionsmischung 11 Mol-% Hydrochinon zugesetzt, verläuft die Halogenierung mit Cl₃CBr langsamer, und es entsteht auch das Dimer **8ay** (**8ay**: 44%; **9ay**: 51 % Ausbeute). Mit einem schwächeren Radikalacceptor wie Benzylidenmalononitril wird das Auffangreagens vollständig zurückgewonnen,^[1f] und **8ay** entsteht in quantitativer Ausbeute. Reaktionen über das Vinylradikal **10** spielten bei diesen Experimenten nur eine untergeordnete Rolle (**11**: < 3 %).

Worauf ist die Stabilität der Hydride **3** und der Radikale **6** zurückzuführen? Da es nur spärliche Informationen über Struktur und Eigenschaften von Organoquecksilberhydriden und -radikalen gibt, haben wir quantenmechanische Rechnungen auf Elektronenkorrelationsniveau^[9–11] durchgeführt. Als Hydridmodell diente 2-Methoxycarbonyl-(*Z*)-propenylquecksilber(II)-hydrid (**C**, C₂-Symmetrie), und Methylquecksilber(II)-hydrid CH₃HgH (**A**, C_{3v}-Symmetrie) sowie Ethenylquecksilber(II)-hydrid H₂C = CHHgH (**B**, C₂-Symmetrie) wurden als Referenzverbindungen einbezogen. Die entsprechenden Radikalmodelle **D–F** haben wir ebenfalls untersucht (Schema 2).

Die auf dem MP 2- und dem B3LYP^[12]-Niveau berechneten C-Hg- und O-Hg-Abstände in **C** stimmen gut mit den für



Schema 2. Strukturen von CH_3HgH A, Ethenylquecksilberhydrid B und 2-Methoxycarbonylethyl-(-Z)-quecksilber(II)-hydrid C sowie von den entsprechenden Quecksilberradikalen D–F, optimiert auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-SKBJ RECP-Niveau. Bindungslängen [\AA] (B3LYP-Niveau; Zahlen in Klammern: MP2-Niveau). Natürliche Ladungen (B3LYP) sind in Fett- und die atomaren Spindichten (B3LYP) in Kursivdruck angegeben.

(-Z)-($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{CH}$)₂Hg röntgenstrukturanalytisch erhaltenen^[13] überein. Sehr charakteristisch ist die lineare Anordnung der C-Hg-H-Einheit, welche durch den Einfluß des benachbarten Sauerstoffatoms um 2° leicht abgewinkelt ist. Die gute Übereinstimmung zwischen den (für das monomere Modell) berechneten und den IR-spektroskopisch (KBr)^[14] erhaltenen Hg-H-Schwingungsfrequenzen legt nahe, daß in den Hydriden 3 im festen Zustand nahezu keine intermolekularen Wechselwirkungen auftreten.

Die Hg-H-Bindungslängen und die Bindungsdissoziationsenergien (Tabelle 1) für A–C sind in Einklang mit der verglichen mit Alkylquecksilberhydriden deutlich höheren Stabilität der Quecksilberhydride 3. So nimmt die Hg-H-Bindungslänge von A (1.673 Å) über B (1.666 Å) nach C (1.658 Å) stetig ab. Dieser Trend spiegelt sich auch in den berechneten IR-Frequenzen wieder und stimmt mit den experimentellen Daten überein.^[14] Außerdem nimmt die Dissoziationsenergie der Hg-H-Bindung (Tabelle 1) von A nach B um 1.5 und von A nach C um 5.9 kcal mol⁻¹ zu,^[15] und die Elektronendichten am Hydrid- und am Hg-Atom (natürliche Ladungen) nehmen von A über B nach C ab. Die Stabilität von 3 muß daher größtenteils von der starken Elektronenacceptorfähigkeit der Acrylsäureeinheit herühren.

Tabelle 1. Bindungsdissoziationsenergien von A–F. Die jeweiligen Bindungen sind mit einem Bindungsstrich gekennzeichnet. Die Energien sind in kcal mol⁻¹ angegeben (6-31G(d,p)-SKBJ RECP).

Spezies	B3LYP	CCSD(T)//B3LYP
$\text{H}_3\text{CHg}-\text{Hg}$ A	70.3	71.5
$\text{H}_3\text{C}-\text{HgH}$ A	65.2	63.2
$\text{H}_3\text{C}-\text{Hg}^\cdot$ D	1.5	0.4
$\text{H}_2\text{CCHHg}-\text{Hg}$ B	71.8	
$\text{H}_2\text{CCH}-\text{HgH}$ B	72.9	
$\text{H}_2\text{CCH}-\text{Hg}^\cdot$ E	5.6	
$\text{H}_3\text{COC(O)C(CH}_3\text{)CHHg}-\text{Hg}$ C	76.2	
$\text{H}_3\text{COC(O)C(CH}_3\text{)CH}-\text{HgH}$ C	79.3	
$\text{H}_3\text{COC(O)C(CH}_3\text{)CH}-\text{Hg}^\cdot$ F	9.8	

Ähnliche Substituenteneffekte wurden auch für die Radikale D–F festgestellt: Die Hg-C-Bindung in D ist deutlich länger als die in A (24%), wohingegen die in F nur 7.5% länger ist als die in C. Die entsprechende Verlängerung liegt beim Vergleich von E mit B mit 11% zwischen diesen Werten. Die Methylgruppe in D ist abgeflacht, die Atomspindichte konzentriert sich auf das Methylkohlenstoffatom (0.860), und die natürliche Ladung des Quecksilberatoms in D beträgt nur +0.126 (+0.882 in A). Diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß D eher die Charakteristika eines Komplexes aus CH_3 und Hg^\cdot als die von $\text{CH}_3\text{Hg}^\cdot$ aufweist. Die C-Hg-Bindung in F (2.298 Å) ist dagegen deutlich kürzer als die in den anderen Radikalen, und die Vinylinearität behält ihre sp^2 -Geometrie bei. Das Quecksilberatom weist eine höhere Spindichte (0.534) auf und ist stärker positiv geladen (+0.412). In Übereinstimmung damit ist die Dissoziationsenergie für die C-Hg-Bindung in D sehr niedrig (1.5 kcal mol⁻¹ nach B3LYP und 0.4 kcal mol⁻¹ nach CCSD(T)^[16]//B3LYP; 9.8 kcal mol⁻¹ für F), weshalb D wie allgemein angenommen^[2, 3] extrem instabil sein muß, während F deutlich stabiler sein sollte und somit eine längere Lebensdauer aufweisen sollte. Diese ist – wie experimentell gezeigt wurde – für eine intermolekulare Abfangreaktion ausreichend.

Wir haben ungewöhnlich stabile Quecksilberhydride dargestellt, aus denen die entsprechenden, ebenfalls ungewöhnlich stabilen Organoquecksilberradikale gebildet werden können. Nach den experimentellen und berechneten physikalischen Daten ist die Stabilität auf die elektronenziehende Wirkung der Acrylsäureeinheit zurückzuführen. In Anbetracht der linearen H-Hg-C-Anordnung kann die Stabilität der Hydride als „trans-Effekt“^[17] der elektronenziehenden organischen Gruppe angesehen werden, der wahrscheinlich ein allgemein gültiges Prinzip in der Quecksilberhydrid-Chemie ist.

Experimentelles

3az (alle Experimente einschließlich der Chromatographie werden bei 0 °C durchgeführt): Zu einer unter Stickstoff geführten 15 mM Lösung von **2az** in wasserhaltigem Diethylether werden 1.8 Äquiv. NaBH_4 gegeben. Nach 1 min wird die Lösung über eine kurze Silicagel-Säule (Diethylether) filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die chromatographische Reinigung (Silicagel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$, 1/9) liefert **3az** ($R_f = 0.61$, $\text{EtOAc}/\text{Hexan}$, 1/2) in 81% Ausbeute als farbloses Feststoff: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 1.19$ (t, $J = 6.85$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 2.62 (q, $J = 6.85$ Hz, 2 H, CH_2CH_3), 7.25 (s, $^2\text{J}(\text{Hg},\text{H}) = 120.3$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_2\text{Hg}$), 7.34, 8.30 (d, $J = 8.80$ Hz, Ph), 13.14 (s, $^1\text{J}(\text{Hg},\text{H}) = 3218.0$ Hz, 1 H, HgH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 13.7$ (CH_2CH_3), 28.9 (CH_2CH_3), 122.6, 125.2, 145.4, 149.2 (Ph), 155.7 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 172.9 ($\text{C}=\text{O}$), 181.8 ($\text{C}=\text{CH}_2$); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1983$ cm^{-1} (Hg-H).

Eingegangen am 23. September 1996 [Z 9579]

Stichworte: Dichtefunktionalrechnungen · Hydride · Quecksilber · Radikale

- [1] a) M. Devaud, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *220*, C 27; b) M. Filippelli, F. Baldi, F. Brinckman, G. J. Olson, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1457; c) P. J. Craig, D. Mennie, M. Needham, N. Oshah, O. F. X. Donard, F. Martin, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 5; d) P. J. Craig, H. Garraud, S. H. Laurie, D. Mennie, G. H. Stojak, *ibid.* **1994**, *468*, 7; e) K. Kwtakat, W. Kitching, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 345; f) N. Belloc, J. C. Guillemin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6883; g) P. J. Craig, M. I. Needham, N. Ostah, G. H. Stojak, M. Symons, P. Teesdale-Spittle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 157; h) T. M. Greene, L. Andrews, A. J. Downs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8180.
- [2] B. Giese, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 553; J. Barluenga, M. Yus, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 487.
- [3] a) R. P. Quirk, R. E. Lea, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *22*, 1925; b) C. L. Hill, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 870; c) R. P. Quirk, R. E. Lea, *ibid.* **1976**, *98*, 5973; d) G. A. Russell, D. Guo, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5239.
- [4] a) M. Isaka, S. Ejiri, E. Nakamura, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2045; b) E. Nakamura, *J. Synth. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *52*, 935.
- [5] Der Ester **2a** wird zunächst mit KOH (1.5 Äquiv.) in 95proz. Ethanol hydrolysiert (94%). Die entweder direkt (R^2OH , DCC/DMAP in CH_2Cl_2 , 56% mit $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, 67% mit $\text{R}^2 = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$) oder über das Säurechlorid ($(\text{COCl})_2$ kat. DMF, R^2OH /Pyridin, 71% mit $\text{R}^2 = \text{CH}_3$) durchgeführten Veresterun-

- gen lieferten **2ay** und **2az** (DCC = *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, DMAP = 4-(Dimethylamino)pyridin).
- [6] Die Thermolyse wurde in einem vakuumversiegelten Pyrex-NMR-Röhrchen durchgeführt, das nacheinander mit HNO_3 , NH_4OH und Bis(trimethylsilyl)acetamid (14 h) vorbehandelt wurde. Die Reaktionsmischung wurde durch mehrfaches Einfrieren und Auftauen sorgfältig entgast. Die Hydride sind empfindlich gegenüber Säurespuren, wobei durch Protonolyse 2-Ethylacrylate gebildet werden (z.B. reagiert **3Day** mit CF_3COOH bei 50 °C in 20 min quantitativ zum Protonolyseprodukt **11**). Daher war die Geschwindigkeitsmessung immer geringfügig von den Bedingungen abhängig. Vermutlich aus dem gleichen Grund wurden die Proben bisher noch nicht analysenrein erhalten.
- [7] E. Nakamura, J. Shimada, I. Kuwajima, *Organometallics* **1985**, *4*, 641.
- [8] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, Wiley, Masson, Paris, **1995**, S. 201.
- [9] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [10] Die auf dem B3LYP-Niveau berechnete Länge der C-Hg-Bindung in Me_2Hg stimmt innerhalb eines Fehlers von 1.4 % mit dem experimentellen Wert überein: D. C. McKean, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, *Spectrochim. Acta* **1980**, *36A*, 1009.
- [11] Der für Hg verwendete Basissatz lautet 6-31G(d,p)-SKBJ RECP.ECP: a) W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612; 6-31G(d,p)-Basissatz für die restlichen Atome: b) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, Chichester, **1986**.
- [12] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [13] B. Teclé, K. F. Siddiqui, C. Ceccarelli, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 11.
- [14] Folgende Hg-H-Frequenzen wurden auf dem HF-Niveau für Strukturen auf der Basis von MP2/6-31G(d,p)-SKBJ RECP berechnet: A: 1975 cm^{-1} ; C: 2004 cm^{-1} . Experimentelle Werte [1 h]: CH_3HgH : 1940 cm^{-1} ; **3az**: 1983 cm^{-1} .
- [15] Ein Gutachter wies darauf hin, daß die ermittelte Aktivierungsenergie für die Zersetzung von CH_3HgH (ca. 23 kcal mol^{-1}) viel niedriger ist als die berechnete Bindungsdissoziationsenergie von 70–71 kcal mol^{-1} . Wir nehmen an, daß die Zersetzung von CH_3HgH über eine Radikalkettenreaktion unter Einbeziehung bimolekularer Wasserstoffabstraktion (z.B. durch CH_3) abläuft. Daher ist die Aktivierungsenergie der CH_3HgH -Zersetzung nicht identisch mit der Dissoziationsenergie, die sich auf die Stabilität eines einzelnen isolierten Moleküls bezieht.
- [16] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.
- [17] A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1707.

Hinterlegen von Daten aus Röntgenstrukturanalysen

Um Autoren und Gutachtern das Leben zu erleichtern, haben das Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) und das Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) ihre Vorgehensweisen für das Hinterlegen von Daten zu Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vereinheitlicht.

Bitte hinterlegen Sie deshalb ab sofort Ihre Daten vor dem Einreichen Ihres Beitrags elektronisch bei der jeweils richtigen Datenbank, d. h. beim CCDC für organische und metallorganische Verbindungen und beim FIZ für anorganische Verbindungen. Beide Datenbanken geben Ihnen hier gerne Hilfestellung (siehe unsere *Hinweise für Autoren* im ersten Heft dieses Jahres). In der Regel wird Ihnen von dort innerhalb eines Arbeitstages eine Hinterlegungsnummer mitgeteilt, die Sie bitte mit dem jeweiligen Standardtext (siehe *Hinweise für Autoren*) in Ihr Manuskript aufnehmen. Dies ermöglicht es Gutachtern, sich schnell und einfach die Strukturdaten zu besorgen, wenn sie Ihnen für die Urteilsfindung wichtig scheinen.

Dieses Verfahren wird einheitlich von den Redaktionen der Zeitschriften *Angewandte Chemie*, *Chemische Berichte*, *Chemistry—A European Journal* und *Liebigs Annalen* angewendet.