

menhang mit dem Entwurf von **TCP-TG** durchgeführt worden waren, vorhergesagt (Schema 2).

Wir konnten somit nachweisen, dass Wasserstoffbrückenbindungen zu gebundenem Sauerstoff die Oxy-Komplexe von Globinen und entsprechenden Modellverbindungen mit axialem Stickstoffliganden stabilisieren.^[16] Das Vorliegen einer derartigen Wasserstoffbrückenbindung in Cytochrom P450 konnte hingegen bislang nicht erhärtet werden. Unseres Wissens liefert der hier vorgestellte Komplex **TCP-TG** den ersten direkten Beweis für eine Wasserstoffbrückenbindung zu Disauerstoff in einer Thiolat-kooordinierten Oxyhämverbindung und legt damit nahe, dass diese Bindung eine signifikante Bedeutung auch für die Disauerstoffbindung und die O-O-Aktivierung durch Cytochrom P450 hat.^[17]

Experimentelles

TCP-TG: 7 (5.3 mg, 2.16×10^{-3} mmol) wurde in wasserfreiem Toluol (10 mL) gelöst und unter N₂ auf 50 °C erhitzt. [Fe(CO)₅] (105 µL, 0.78 mmol) und eine Lösung von I₂ (6.8 mg, 26.8×10^{-3} mmol) in Toluol wurden zugefügt. Die Mischung wurde ca. 14 h im Dunkeln gerührt, danach mit Wasser versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung wurde der Rückstand Flash-chromatographisch (Merck-Silicagel 60H, CH₂Cl₂) gereinigt. **TCP-TG** wurde als brauner Feststoff erhalten (3.6 mg, 1.47×10^{-3} mmol, 41 %).

Umsetzung von **TCP-TG** mit KO₂: **TCP-TG** (0.2 mg, 8.2×10^{-5} mmol) wurde unter N₂ in THF (0.6 mL, 1.37×10^{-4} M) gelöst. Die Lösung wurde auf –80 °C gekühlt und mit einer unter Zusatz von [2.2.2]Cryptand hergestellten Lösung von KO₂ (50 µL, CH₃CN, 1.65×10^{-3} M) versetzt. Die Inertgasatmosphäre wurde durch O₂ ersetzt. Die resultierende Lösung wurde UV/Vis- und Resonanz-Raman-spektroskopisch untersucht.

Die Resonanz-Raman-Spektren wurden mit einem SpectraPro-300i-Spektrometer (Acton Research Co.) mit 2400-Rillen-Beugungsgitter unter Verwendung eines Beamlok-2060-Kr-Ionen-Lasers (Spectra-Physics), eines holographischen Supernotch-Filters (Kaiser Optical) und eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten LN-1100PB-CCD-Detektors (Princeton Instruments) aufgenommen. Die Spektren wurden in Lösung in rotierenden Probenzellen (2 cm Durchmesser, 1500 Umdrehungen pro Minute) bei –80 °C unter Anregung bei 413.1 nm (20 mW), 90° Streugeometrie und 5 min Datensammlung aufgezeichnet. Die Frequenzen des Peaks wurden relativ zu denen von Inden und CCl₄ als Standard angegeben (Genauigkeit ± 1 cm⁻¹). Während jedes Raman-Experimentes wurden UV/Vis-Spektren mit einem HAMAMATSU-PMA-11-CCD-Spektrophotometer mit einer Photal-MC-2530-Lichtquelle (D₂/W₂) aufgenommen.

Eingegangen am 27. Dezember 1999 [Z14474]

- [1] a) Y. Watanabe, J. T. Groves, *Enzymes* **1992**, 20, 405; b) P. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450. Structure, Mechanism, and Biochemistry*, 2. Aufl., Plenum, New York, **1995**; c) M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2841; d) H. Shimada, S. G. Sligar, H. Xeom, Y. Ishimura in *Oxygenase and Model Systems* (Hrsg.: F. Funabiki), Kluwer Academic, Dordrecht, **1997**, S. 195–221, zit. Lit.
- [2] T. L. Poulos, B. C. Finzel, I. C. Gunsalus, G. C. Wagner, J. Kraut, *J. Biol. Chem.* **1984**, 260, 16122.
- [3] a) M. Imai, H. Shimada, Y. Watanabe, Y. Matsushima-Hibiya, R. Makino, H. Koga, T. Horiguchi, Y. Ishimura, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, 86, 7823; b) N. C. Gerber, S. G. Sliger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8742; c) M. Vidakovic, S. G. Sligar, H. Li, T. L. Poulos, *Biochemistry* **1998**, 37, 9211.
- [4] a) J. H. Dawson, *Science* **1988**, 240, 433; b) T. L. Poulos, *Adv. Inorg. Biochem.* **1988**, 7, 1.
- [5] Typische Beispiele: a) H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 27, 2289; b) J. P. Collman, S. E. Groh, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1391; c) H. Patzelt, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta.* **1992**, 75, 523; d) T. Higuchi, S. Uzu, M. Hirobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7051; e) N. Ueyama, N. Nishikawa, Y. Yamada, T. Okamura, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12826; f) H. Volz, M. Holtzbecher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1442.
- [6] a) C. K. Chang, D. Dolphin, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1607; b) M. Schappacher, L. Ricard, J. Fisher, R. Weiss, E. Bill, R. Montiel-Montoya, H. Winkler, A. X. Trautwein, *Eur. J. Biochem.* **1987**, 168, 419; c) D. El-Kasmi, C. Tetreau, D. Lavatte, M. Momenteau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6041.
- [7] F. Tani, S. Nakayama, M. Ichimura, N. Nakamura, Y. Naruta, *Chem. Lett.* **1999**, 729.
- [8] a) Y. Naruta, F. Tani, N. Ishihara, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6865; b) Y. Naruta, F. Tani, K. Maruyama, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 533.
- [9] Das gestaffelte Isomer,^[8a] in dem die Binaphthalinbrücken auf der oberen und der unteren Seite der Hämebene unterschiedliche Positionen einnehmen, ist in Schema 1 nicht gezeigt.
- [10] E. McCandlish, A. R. Mikszal, M. Nappa, A. Q. Sprenger, J. S. Valentine, J. D. Stong, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4268.
- [11] a) S. Hu, A. J. Schneider, J. R. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4815; b) T. Egawa, T. Ogura, R. Makino, Y. Ishimura, T. Kitagawa, *J. Biol. Chem.* **1991**, 266, 10246; c) I. D. G. Macdonald, S. G. Sligar, J. F. Christian, M. Unno, P. M. Champion, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 376.
- [12] G. Chottard, M. Schapacher, L. Ricard, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4557.
- [13] H. Brunner, *Naturwissenschaften* **1974**, 61, 129.
- [14] M. Tsubaki, N.-T. Yu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, 78, 3581.
- [15] T. Kitagawa, M. R. Ondrias, D. L. Rousseau, M. Ikeda-Saito, T. Yonetani, *Nature* **1982**, 298, 869.
- [16] a) M. Momenteau, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 659; b) G. B. Jameson, J. A. Ibers in *Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: I. Bertini, H. B. Gray, S. Lippard, J. Valentine), University Science Books, California, **1994**, S. 167–252, zit. Lit.
- [17] Anmerkung bei der Korrektur (7. April 2000): Kristallstrukturanalysen der Katalysezwischenstufen, darunter auch des Oxykomplexes, von Cytochrom P450 wurden kürzlich beschrieben: I. Schlichting, J. Berendzen, K. Chu, A. M. Stock, S. A. Maves, D. E. Benson, R. M. Sweet, D. Ringe, G. A. Petsko, S. G. Sligar, *Science* **2000**, 287, 1615.

Konstante Selektivitätsbeziehungen bei Additionsreaktionen von Carbanionen**

Roland Lucius und Herbert Mayr*

Professor Rolf Saalfrank zum 60. Geburtstag gewidmet

Reaktionen von Carbokationen und verwandten Elektrophilen mit ungeladenen Nucleophilen folgen der durch Gleichung (1) beschriebenen Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehung (E = Elektrophilie-, N = Nucleophilieparameter, s = nucleophilspezifischer Steigungsparameter).^[1]

$$\lg k(20^\circ\text{C}) = s(N+E) \quad (1)$$

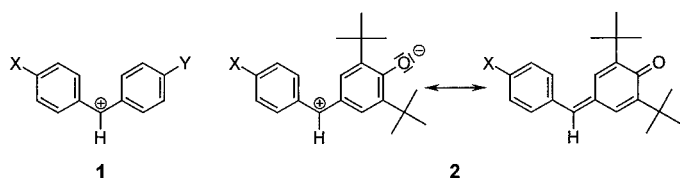
[*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Ing. R. Lucius
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus F), 81377 München
Fax: (+49) 89-2180-7717
E-mail: hmy@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. R. Loos für die Untersuchung von **3g** und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] a) Y. Watanabe, J. T. Groves, *Enzymes* **1992**, 20, 405; b) P. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450. Structure, Mechanism, and Biochemistry*, 2. Aufl., Plenum, New York, **1995**; c) M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2841; d) H. Shimada, S. G. Sligar, H. Xeom, Y. Ishimura in *Oxygenase and Model Systems* (Hrsg.: F. Funabiki), Kluwer Academic, Dordrecht, **1997**, S. 195–221, zit. Lit.
- [2] T. L. Poulos, B. C. Finzel, I. C. Gunsalus, G. C. Wagner, J. Kraut, *J. Biol. Chem.* **1984**, 260, 16122.
- [3] a) M. Imai, H. Shimada, Y. Watanabe, Y. Matsushima-Hibiya, R. Makino, H. Koga, T. Horiguchi, Y. Ishimura, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, 86, 7823; b) N. C. Gerber, S. G. Sliger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8742; c) M. Vidakovic, S. G. Sligar, H. Li, T. L. Poulos, *Biochemistry* **1998**, 37, 9211.
- [4] a) J. H. Dawson, *Science* **1988**, 240, 433; b) T. L. Poulos, *Adv. Inorg. Biochem.* **1988**, 7, 1.
- [5] Typische Beispiele: a) H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 27, 2289; b) J. P. Collman, S. E. Groh, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1391; c) H. Patzelt, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta.*

Da der Steigungsparameter s meist nur wenig von 1 verschieden ist, kann er bei qualitativen Überlegungen vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich die Faustregel, dass eine für die Praxis ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit bei 20 °C dann vorliegt, wenn $E + N > -5$ ist. Da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Ion-Molekül-Reaktionen die Polarität kaum verändert wird, sind die Einflüsse des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit gering und können in erster Näherung vernachlässigt werden.^[1c]

Für die Aufstellung von Reaktivitätsskalen für ungeladene Nucleophile haben sich Benzhydrylkationen **1** als außerordentlich geeignete Referenzelektrophile erwiesen, da sich ihre Elektrophilie durch Variation der Substituenten X und Y um annähernd 20 Zehnerpotenzen verändern lässt, während die sterischen Verhältnisse am Reaktionszentrum gleich bleiben. Benzhydrylkationen mit Aminogruppen in *p*-Position sind die schwächsten bisher eingesetzten Referenzelektrophile, mit denen sich die Nucleophilie von Silylenol-ethern,^[2] Silylketenacetalen^[2] und Enaminen^[3] charakterisieren ließ. Um noch stärkere Nucleophile kinetisch untersuchen zu können, muss die Elektrophilie der Benzhydrylkationen



weiter vermindert werden, was beispielsweise durch Verwendung des starken Elektronendonors O⁻ an Stelle von X oder Y in **1** gelingt. Die Chinonmethide **2** stellen somit ungeladene Analoga der Benzhydrylkationen **1** dar und ermöglichen ebenfalls die Variation der Elektrophilie bei konstanten sterischen Verhältnissen. Richard et al.^[4] haben ebenfalls beschrieben, dass sich Chinonmethide wie hochstabilisierte Carbokationen verhalten.

Die Chinonmethide **2a–d** sind durch eine Mannich-analoge Reaktion aus 2,6-Di-*tert*-butylphenol in einer Eintopf-Synthese zugänglich.^[5] Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden die Kalium-^[6] oder Tetra-*n*-butylammoniumsalze^[7] der Carbanionen **3** in DMSO gelöst und nach Zugabe von 0.02 bis 0.2 Äquivalenten der Chinonmethide **2** die Veränderung ihrer UV-Absorption im Bereich von $\lambda = 200$ bis 600 nm mit einem Diodenarray-Spektrometer^[8a] verfolgt, wobei eine Tauchsonde mit Lichtleiteroptik^[8b] eingesetzt wurde. Die aus der exponentiellen Abnahme der Absorption am jeweiligen Absorptionsmaximum bestimm- baren Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung, $k_{1\psi}$, ergeben bei Division durch die Carbanionen-Konzentration die konzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstante k [Gl. (2)], wodurch eine Kinetik zweiter Ordnung belegt wird.

$$-d[2]/dt = k[2][3] = k_{1\psi}[2]$$

$$k = k_{1\psi}/[3] \quad (2)$$

Die Beobachtung isosbestischer Punkte (Abbildung 1) schließt langlebige Zwischenstufen aus, und es kann der

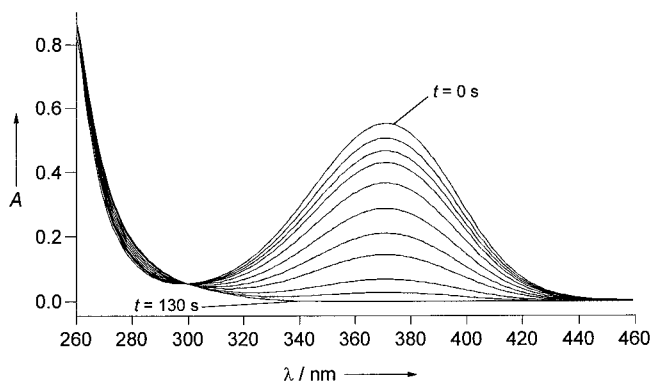
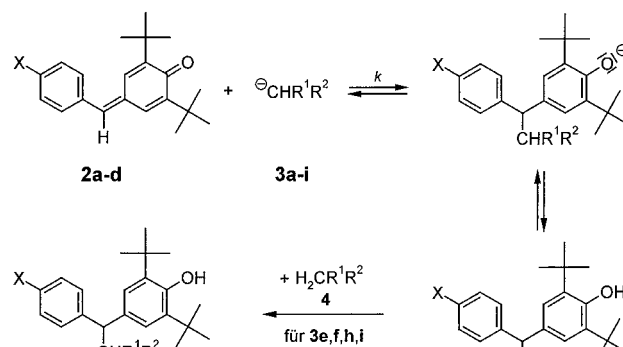


Abbildung 1. UV-Spektren während der Reaktion des Chinonmethids **2d** mit dem Tetra-*n*-butylammoniumsalz von Cyanessigsäureethylester **3c** (DMSO, 20 °C).



Schema 1. Reaktionen der Chinonmethide **2a–d** mit den Carbanionen **3a–i**.

einfache in Schema 1 skizzierte Reaktionsverlauf angenommen werden.

Aus Tabelle 1 wird deutlich, dass unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen mit Carbanion-Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-3} mol L⁻¹ die Tetra-*n*-butylammonium-Salze sowie die Kalium-Salze mit oder ohne Zusatz an Kronenether oder Kryptand die gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen.

Die Additionsreaktionen der Carbanionen **3e,f,h,i** verlaufen nicht quantitativ. In Gegenwart eines Überschusses der

Tabelle 1. Einfluss des Gegenions auf die Geschwindigkeitskonstanten der Addition der Anionen **3** an die Chinonmethide **2** in DMSO bei 20 °C.

Elektrophil	⁻ CHR ¹ R ²	Gegenion	$k^{[d]}$ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]
2c	3b	K ⁺ /[18]Krone-6 ^[a]	$(5.28 \pm 0.04) \times 10^2$
		N(<i>n</i> Bu) ₄ ^{+[b]}	$(5.17 \pm 0.07) \times 10^2$
2d	3c	K ⁺	$(3.35 \pm 0.08) \times 10^2$
		K ⁺ /[18]Krone-6 ^[c]	$(3.25 \pm 0.09) \times 10^2$
		K ⁺ /Kryptofix 222 ^[c]	$(3.29 \pm 0.07) \times 10^2$
		N(<i>n</i> Bu) ₄ ^{+[b]}	$(3.49 \pm 0.05) \times 10^2$
2d	3g	K ⁺	3.90
		K ⁺ /[18]Krone-6 ^[c]	3.81 ± 0.03

[a] 1.05 Äquivalente. [b] Die von Reetz et al.^[7a–d] aus Kryoskopie-Messungen in Benzol geschlossene Möglichkeit des Vorliegens von Dimeren beeinflusst unter unseren Messbedingungen die Geschwindigkeitskonstante nicht. [c] 1.1 Äquivalente. [d] Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus zwei bis fünf Messungen mit unterschiedlichen Anionen-Konzentrationen.

korrespondierenden Säure **4** des Carbanions **3** wird das Gleichgewicht so weit in Richtung der Produkte verschoben, dass die Endkonzentration an Chinonmethid **2** vernachlässigbar klein wird.

Trägt man die Geschwindigkeitskonstanten für die Addition der Carbanionen **3a–i** an die Chinonmethide **2a–d** (Tabelle 2) gegen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **3c** mit **2a–d** (Bezugsreaktionen) auf, beobachtet man lineare Korrelationen (Abbildung 2).

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Chinonmethide **2a–d** mit den Carbanionen **3a–i** in DMSO bei 20 °C.

$\ominus\text{CHR}^1\text{R}^2$	$\text{M}^{[a]}$	Elektrophil	$k^{[c]}$ [$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]
3a	$\text{N}(\text{nBu})_4^+$	2a	$(2.00 \pm 0.05) \times 10^2$
		2b	$(4.12 \pm 0.10) \times 10^2$
		2c	$(2.06 \pm 0.05) \times 10^3$
3b	$\text{N}(\text{nBu})_4^+$	2a	$(2.89 \pm 0.02) \times 10^1$
		2b	$(6.99 \pm 0.13) \times 10^2$
		2c	$(5.17 \pm 0.07) \times 10^2$
3c	$\text{N}(\text{nBu})_4^+$	2d	$(8.65 \pm 0.07) \times 10^2$
		2a	$(1.43 \pm 0.02) \times 10^1$
		2b	$(3.39 \pm 0.04) \times 10^1$
3d	$\text{K}^+/\text{[18]Krone-6}$	2c	$(2.13 \pm 0.04) \times 10^2$
		2d	$(3.49 \pm 0.05) \times 10^2$
3e	$\text{K}^+/\text{[18]Krone-6}$	2a	9.90 ± 0.05
		2b	$(2.55 \pm 0.05) \times 10^1$
		2c	$(1.39 \pm 0.01) \times 10^2$
3f	$\text{K}^+/\text{[18]Krone-6}$	2d	$(2.16 \pm 0.01) \times 10^2$
		2a ^[b]	3.52 ± 0.06
		2b ^[b]	$(1.07 \pm 0.05) \times 10^1$
3g	$\text{K}^+/\text{[18]Krone-6}$	2c ^[b]	$(7.98 \pm 0.21) \times 10^1$
		2d ^[b]	$(1.28 \pm 0.03) \times 10^2$
		2a ^[b]	$(5.57 \pm 0.04) \times 10^{-1}$
3h	$\text{K}^+/\text{[18]Krone-6}$	2b ^[b]	1.97 ± 0.02
		2c ^[b]	$(1.31 \pm 0.02) \times 10^1$
		2d ^[b]	$(2.15 \pm 0.06) \times 10^1$
3i	$\text{K}^+/\text{[18]Krone-6}$	2b	$(4.28 \pm 0.03) \times 10^{-1}$
		2c	2.69
		2d	3.81 ± 0.03
3i	$\text{K}^+/\text{[18]Krone-6}$	2a ^[b]	$(8.15 \pm 0.17) \times 10^{-2}$
		2b ^[b]	$(1.87 \pm 0.08) \times 10^{-1}$
		2c ^[b]	1.26 ± 0.01
3i	$\text{K}^+/\text{[18]Krone-6}$	2d ^[b]	1.96 ± 0.03
		2c ^[b]	$(1.38 \pm 0.01) \times 10^{-2}$
		2d ^[b]	$(2.06 \pm 0.01) \times 10^{-2}$

[a] Im Fall der Kaliumsalze wurden 1.01 bis 1.10 Äquivalente [18]Krone-6 zugesetzt. [b] Es wurden 0.5 bis 2.5 Äquivalente der korrespondierenden Säure **4** zugegeben. [c] Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus zwei bis fünf Messungen mit unterschiedlichen Carbanionen-Konzentrationen.

Aus den parallelen Korrelationsgeraden geht hervor, dass die relativen Reaktivitäten der Carbanionen **3a–i** unabhängig von der Elektrophilie der Reaktionspartner sind, d. h., die vertikale Anordnung der Carbanionen **3a–i** entspricht einer Nucleophilie-Skala. Umgekehrt sind die relativen Reaktivitäten der Chinonmethide **2a–d** unabhängig von der Natur der Carbanionen, sodass die Position der Chinonmethide **2a–d** auf der Abszisse in Abbildung 2 einer Elektrophilie-Skala entspricht.

Wie die Reaktionen von Carbokationen mit Nucleophilen^[1, 9, 10] folgen auch diese Reaktionen konstanten Selektivitätsbeziehungen, die offensichtlich häufiger anzutreffen sind als die inversen Zusammenhänge zwischen Reaktivität und Selektivität, wie sie vom Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip^[11] postuliert werden.^[12]

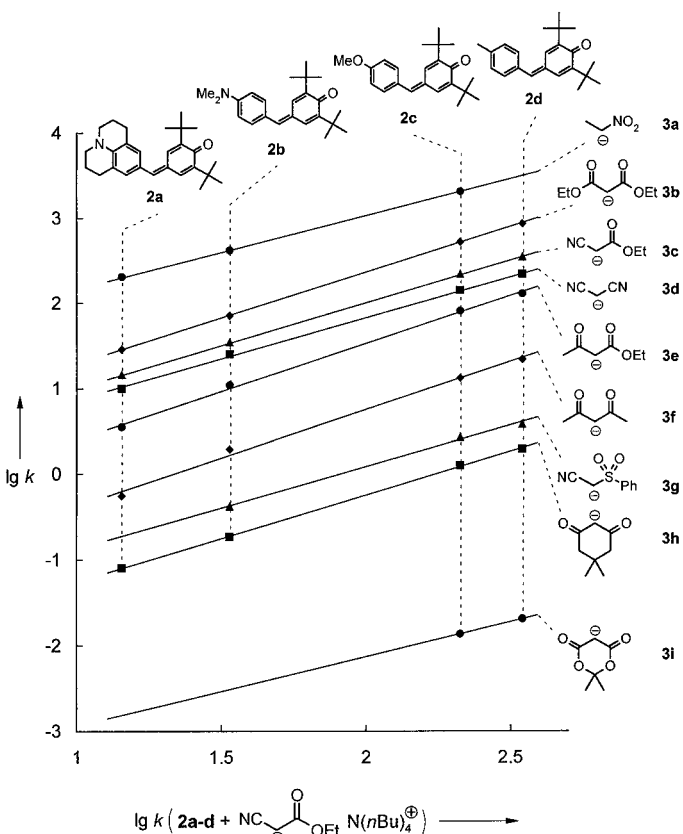


Abbildung 2. Konstante Selektivitätsbeziehungen bei den Reaktionen der Chinonmethide **2a–d** mit den Carbanionen **3a–i** (DMSO, 20 °C).

Die Reaktivitäten der Carbanionen **3a–i** gegenüber den Chinonmethiden **2** korrelieren nur mäßig ($r = 0.88$, 9 Punkte) mit den entsprechenden pK_a -Werten^[13] (Abbildung 3). Die Korrelation der Oxidationspotentiale der Carbanionen **3b–f**^[14] und **3h**^[14a] mit ihren nucleophilen Reaktivitäten ist noch schwächer ($r = -0.69$, 6 Punkte). Entsprechend berichten

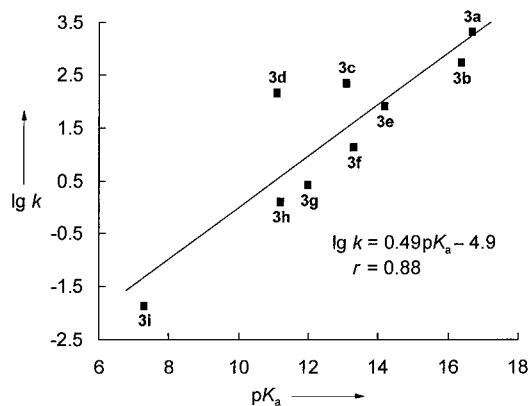


Abbildung 3. Lineare Korrelation zwischen den Geschwindigkeitskonstanten $\lg k$ für die Reaktionen des Chinonmethids **2c** mit den Carbanionen **3a–i** (DMSO, 20 °C) und den pK_a -Werten^[13] der korrespondierenden Säuren.

Bordwell et al., dass die Korrelation der pK_a -Werte dieser Carbanionen mit ihren Oxidationspotentialen eine beträchtliche Streuung zeigt.^[14a]

Konstante Selektivitätsbeziehungen wurden auch bei den S_N2 -Reaktionen Phenylsulfonyl-substituierter Benzylanionen mit 1-Chlorbutan und 1-Brombutan^[15] sowie für die Reaktionen von 9-substituierten Fluorenylanionen mit acht verschiedenen Benzylchloriden^[16] beobachtet. Nur wenige kinetische Daten für die Addition von Carbanionen an elektronenarme π -Elektronensysteme wurden publiziert.^[17–20] Zwar lassen sich aus einigen dieser Daten konstante Selektivitätsbeziehungen ableiten,^[20] doch sind wegen der geringen Zahl an untersuchten Elektrophilen verlässliche Aussagen über Selektivitätsbeziehungen problematisch.

Nachdem diese Arbeit gezeigt hat, dass für die Reaktionen von Carbanionen mit ungeladenen Elektrophilen analoge Beziehungen gelten wie für die Reaktionen von Carbokationen mit ungeladenen Nucleophilen, möchten wir nun versuchen, die beiden Reaktivitätsskalen miteinander zu verknüpfen.

Eingegangen am 17. Dezember 1999 [Z14416]

- [1] Übersichtsartikel: a) H. Mayr, M. Patz, M. F. Gotta, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70, 1993–2000; b) H. Mayr, O. Kuhn, M. F. Gotta, M. Patz, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, 11, 642–654; c) H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 938–957.
- [2] J. Burfeindt, M. Patz, M. Müller, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3629–3634.
- [3] N. Hering, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1996**.
- [4] a) J. P. Richard, M. M. Toteva, J. Crueiras, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1664–1674; b) J. P. Richard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4588–4595; c) J. P. Richard, T. L. Amyes, L. Bei, V. Stubblefield, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9513–9519.
- [5] S. Evans, P. Nesvadba, S. Allenbach (Ciba-Geigy AG), EP-B 744392, **1996** [*Chem. Abstr.* **1997**, 126, 46968v].
- [6] Synthese analog zu: E. M. Arnett, S. G. Maroldo, S. L. Schilling, A. Harrelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6759–6767.
- [7] Synthese analog zu: a) M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2475–2478; b) M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 415–422; c) S. Hütte, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1993**; d) M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9339–9340.
- [8] a) TIDAS DAD 2062 der Fa. J&M; b) 661.502-UV der Fa. Hellma.
- [9] C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 348–354.
- [10] L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 525–543.
- [11] a) J. E. Leffler, E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York, **1963**, S. 162–168; b) O. Exner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 973–979; c) S. J. Formosinho, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 839–846; d) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, 14, 69–132; e) C. D. Johnson, B. Stratton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1903–1907; f) B. Giese, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 162–173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 125–136 g) E. Bunzel, H. Wilson, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 475–480.
- [12] M. Roth, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2428–2430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2250–2252.
- [13] a) F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 456–463; b) W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCallum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7006–7014; c) F. G. Bordwell, H. E. Fried, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4327–4331.
- [14] a) F. G. Bordwell, J. A. Harrelson, Jr., A. V. Satish, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3101–3105; b) F. G. Bordwell, J. A. Harrelson, Jr., X. Zhang, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4448–4450.
- [15] F. G. Bordwell, J. C. Branca, T. A. Cripe, *Isr. J. Chem.* **1985**, 26, 357–366.

- [16] F. G. Bordwell, D. L. Hughes, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3320–3325.
- [17] a) C. F. Bernasconi, *Tetrahedron* **1989**, 45, 4017–4090; b) C. F. Bernasconi, J. L. Zitomer, D. F. Schuck, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1132–1139.
- [18] I. Kolb, V. Macháček, V. Štěrbá, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1976**, 41, 1914–1925.
- [19] F. Terrier, R. Goumont, M.-J. Pouet, J.-C. Hallé, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1629–1637.
- [20] a) M. R. Crampton, J. A. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1715–1720; b) J. P. L. Cox, M. R. Crampton, P. Wight, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 25–29.

Gd₈Se₁₅ – eine 24fache Überstruktur des ZrSSi-Typs**

Enkhtsetseg Dashjav, Oliver Oeckler, Thomas Doert,*
Hansjürgen Mattausch und Peter Böttcher

In den Strukturen der Seltenerdpolychalkogenide LnX_n ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce} - \text{Lu}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) beobachtet man für $n \geq 1.5$ homonucleare Bindungen zwischen den Chalkogenatomen. Alle Verbindungen dieser Substanzklasse können strukturell auf ein gemeinsames Grundmuster zurückgeführt werden: eine Stapelfolge aus gewellten $[\text{LnX}]$ -Doppelschichten und planar-quadratischen $[\text{X}]$ -Schichten. Dieses Grundmuster findet sich unter anderem auch in den tetragonalen Verbindungen vom ZrSSi-, PbFCl-, (anti)-Fe₂As- und (anti)-Cu₂Sb-Typ. Von diesen isopuntalen Strukturtypen bevorzugen wir den ZrSSi-Typ als Aristotyp, da er die größte Ähnlichkeit mit den Verbindungen LnX_2 aufweist. Die chalkogenreicheren Verbindungen $\text{LnTe}_{2.5}$ ($= \text{Ln}_2\text{Te}_5$) und LnTe_3 können als Stapelvarianten der LnX_2 -Struktur aufgefasst werden. LnX_2 -Verbindungen werden seit Mitte der fünfziger Jahre strukturell untersucht. Seit dieser Zeit wurden in einer Reihe von Publikationen immer wieder Hinweise auf Abweichungen von der daltoniden Zusammensetzung der Art $\text{LnX}_{2-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$) gefunden, häufig begleitet durch das Auftreten von Überstrukturen. Diese Chalkogendefekte sind bislang ausschließlich in den planar-quadratischen Schichten $[\text{X}]$ beobachtet worden.^[1]

Mit dem CeSe_{1.9}-Typ konnte bisher erst eine vollständig geordnete Überstruktur nachgewiesen werden. Der CeSe_{1.9}-Typ ist eine zehnfache Überstruktur des ZrSSi-Typs ($a = \sqrt{5}a_0$, $b = \sqrt{5}a_0$, $c = 2c_0$; a_0 , c_0 : Elementarzellabmessungen der Grundstruktur), in der eines von zehn Atomen in der

[*] Dr. T. Doert, Dipl.-Chem. E. Dashjav, Prof. Dr. P. Böttcher
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Mommensenstraße 13, 01062 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-4637287
E-mail: thomas.doert@chemie.tu-dresden.de
Dipl.-Chem. Dipl.-Min. O. Oeckler, Dr. H. Mattausch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. E.D. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.