

Abb. 1. Mikrobielle Oxidation von 2,5-Dimethylpyrazin (DMP) zu 5-Methylpyrazin-2-carbonsäure (MPCA). Absorption der Zellsuspension bei 650 nm ■; Konzentration von DMP ▲ und MPCA ●. Nach 52 h Wachstum wurde 100% *p*-Xylol als Wachstumssubstrat eingesetzt.

Um zu prüfen, ob diese biologische Oxidationsmethode industriell anwendbar ist, wurden Biotransformationen bis zu einem Volumen von 1000 L mit einem leicht abgeänderten Fermentationsprozess durchgeführt. Die höchste Produktkonzentration betrug 24 g L^{-1} MPCA (bei einer Ausbeute $> 95\%$). Die Konzentration von DMP nach Beendigung der Fermentation lag bei $< 0.1 \text{ g L}^{-1}$. Es konnten keine Stoffwechselprodukte von *p*-Xylol im Medium festgestellt werden, die die Reinigung des Produktes erschwert hätten.

Zusammenfassend zeigen unsere Experimente, daß *P. putida* als Biokatalysator für die selektive Oxidation von Methylgruppen an Heteroarenen geeignet ist. Die Ausbeuten an entsprechenden Monocarbonsäuren und die Reaktionsbedingungen wurden nur im Falle von 2,5-Dimethylpyrazin optimiert. Um einen allgemein anwendbaren Prozeß zur biologischen Oxidation von Methylgruppen an aromatischen Heterocyclen zu entwickeln, konzentrieren wir uns nun auf die Gewinnung von Mutanten, die einen Defekt im Xylolabbauweg aufweisen, um somit einen weiteren Abbau von bestimmten Heteroarenen zu verhindern. Weiterhin soll eine Inaktivierung der Benzylalkohol-Dehydrogenase erreicht werden, um auch hydroxymethylierte Verbindungen herstellen zu können.

Experimentelles

Startkulturen von *P. putida* wurden in 300 mL-Erlenmeyerkolben mit 100 mL Mineralsalzmedium (H. G. Kulla, F. Klausener, U. Meyer, B. Lüdeke, T. Leisinger, *Arch. Microbiol.* **1983**, *135*, 1-7) angezogen. In den Kolben wurde ein 10 mL-Polypropylenröhrchen mit 1 mL *p*-Xylol als Kohlenstoffquelle gestellt. Die Inkubation erfolgte bei 30°C auf einem Schüttler. Das unter diesen Bedingungen verdampfende Xylol was für das Zellwachstum ausreichend. Für Fermentationen im größeren Maßstab (20–1000 L) wurde Xylol direkt zum Medium zugegeben. Die Xylolkonzentration im Fermenter wurde durch Absorptionsmessung der Fermenterabluft bei 214 nm (ISCO UA 5 Absorptionsdetektor; ISCO, P.O. Box 5347, Lincoln, NE 68505, USA) bestimmt. Das elektronische Signal des Detektors wurde mit einer Dosierpumpe für Xylol so gekoppelt, daß die Konzentration des Wachstumssubstrates im Bereich von 0.1 mM lag. Die besten Transformationsraten wurden unter substratlimitierenden Bedingungen beobachtet. Für Biotransformationen im kleinen Maßstab wurden mit *p*-Xylol gezogene Zellen von *P. putida* in 20 mL Mineralsalzmedium ($A_{650 \text{ nm}} = 10$) bis zu einer Konzentration von 10 mM mit den entsprechenden Heterocyclen versetzt und in verschlossenen 300 mL-Erlenmeyerkolben inkubiert, so daß die leichtflüchtigen Verbindungen nicht entweichen konnten. Die Inkubation erfolgte während 16 h bei 30°C auf einem Schüttler. Für die Biotransformation wurde kein Xylol zugesetzt. Die Konzentration der Oxidationsprodukte im zellfreien Überstand wurde dünnschichtchromatographisch bestimmt. Bei unvollständigen Umsetzungen konnte in den meisten Fällen außer dem Oxidationsprodukt nur das Ausgangsmaterial nachgewiesen werden.

Eingegangen am 4. Dezember 1991 [Z 5057]

CAS-Registry-Nummern:

2,5-Dimethylpyrrol, 625-84-3; 3,5-Dimethylpyrazol, 67-51-6; 2,5-Dimethylfuran, 625-86-5; 3-Methylthiophen, 616-44-4; 4-Methylthiazol, 693-95-8; 3-Methylpyridin, 108-99-6; 2-Chlor-6-methylpyridin, 18368-63-3; 2-Chlor-3-ethyl-6-methylpyridin, 138538-40-6; 2,4-Dimethylpyridin, 108-47-4; 2,5-Dimethylpyrazin, 123-32-0; 2,3,6-Trimethylpyrazin, 14667-55-1; 3-Chlor-2,5-dimethylpyrazin, 95-89-6; 5-Methylpyrrol-2-carbonsäure, 3757-53-7; 5-Methylpyrazol-3-carbonsäure, 402-61-9; 5-Methylfuran-2-carbonsäure, 1917-15-3; Thiophen-3-carbonsäure, 88-13-1; Thiazol-4-carbonsäure, 3973-08-8; Pyridin-3-carbonsäure, 59-67-6; 6-Chlorpyridin-2-carbonsäure, 4684-94-0; 6-Chlor-5-ethylpyridin-2-carbonsäure, 138538-41-7; 2-Methylpyridin-4-carbonsäure, 4021-11-8; 4-Methylpyridin-2-carbonsäure, 4021-08-3; 5-Methylpyrazin-2-carbonsäure, 5521-55-1; 5,6-Dimethylpyrazin-2-carbonsäure, 13515-06-5; 6-Chlor-5-methylpyrazin-2-carbonsäure, 138538-39-3.

- [1] K. Kieslich, *Microbial Transformations*, Thieme, Stuttgart, **1976**, S. 292–523.
- [2] D. T. Gibson, *Microbial Degradation of Organic Compounds*, Marcel Dekker, New York, **1984**.
- [3] S. Harayama, M. Reik, M. Wubboldts, K. Rose, R. A. Leppik, K. N. Timmis, *J. Bacteriol.* **1989**, *171*, 5048–5055.
- [4] J. P. Shaw, S. Harayama, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *191*, 705–714.
- [5] S. J. Assinder, P. A. Williams, *Adv. Microb. Physiol.* **1990**, *31*, 1–69.
- [6] M.-A. Abril, C. Michan, K. N. Timmis, J. L. Ramos, *J. Bacteriol.* **1989**, *171*, 6782–6790.
- [7] M. G. Wubboldts, K. N. Timmis, *Appl. Environ. Microbiol.* **1990**, *56*, 569–571.
- [8] N. Mermod, S. Harayama, K. N. Timmis, *Biotechnology*, **1986**, *4*, 321–324.
- [9] P. P. Lovisolo, G. Briatico-Vangosa, G. Orsini, R. Ronchi, R. Angelucci, *Pharmacol. Res. Commun.* **1981**, *13*, 151–161.
- [10] G. P. Borsotti, M. Foa, N. Gatti, *Synthesis*, **1990**, 207–208.

Ursache der Stabilisierung von Vinyldiazonium-Ionen durch β -Substitution; erste Kristallstrukturanalyse einer aliphatischen Diazoniumverbindung: β,β -Diethoxyethendiazonium-hexachloroantimonat**

Von Rainer Glaser*, Grace Shiahuy Chen und Charles L. Barnes

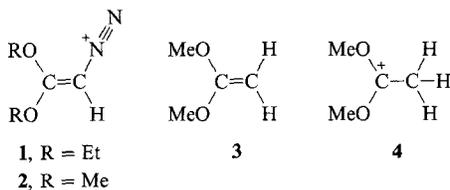
Professor Andrew Streitwieser zum 65. Geburtstag gewidmet

Aliphatische Diazonium-Ionen sind im Gegensatz zu aromatischen Diazonium-Ionen hochreaktive Zwischenstufen, die zur spontanen N_2 -Abspaltung neigen^[1,2], was ihre vollständige Charakterisierung sehr erschwert. Aliphatische Diazonium-Ionen sind in superaciden Medien^[3] und in der Gasphase^[4] beobachtet worden. Alkandiazonium-Ionen konnten auch durch Übergangsmetalle stabilisiert werden, jedoch sind die Diazonium-Ionen in diesen Komplexen gewinkelt und von den freien Ionen völlig verschieden^[5]. Bott fand, daß β,β -disubstituierte Ethendiazonium-Ionen im Gegensatz zur Stammverbindung^[2] außergewöhnlich beständig sind^[6], was auf die Resonanzstabilisierung durch die β -Substituenten zurückgeführt wurde. Bertrand et al. haben kürzlich über die Alkylierung eines Diazomethylenphosphorans berichtet, bei der stabile C_β -P-Analoga von Ethendiazonium-Ionen entstehen, die sich am besten als Phosphonio-substituierte Diazoalkane beschreiben lassen^[7].

Wir berichten nun über die erste Kristallstrukturanalyse eines aliphatischen Diazonium-Ions, des β,β -Diethoxyethendiazonium-Ions **1** in 1-SbCl_6 . Diese experimentellen Daten ermöglichen nun zum ersten Mal, die Qualität berechneter

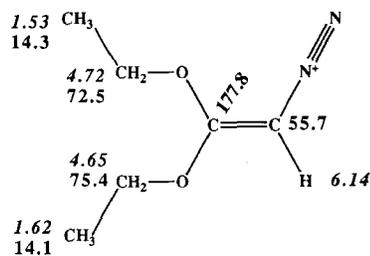
[*] Prof. Dr. R. Glaser, G. S. Chen, Dr. C. L. Barnes
Department of Chemistry, University of Missouri
Columbia, MO 65211 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society und vom Research Council der University of Missouri (92-RC-023-BR) gefördert. Die Beschaffung der Röntgengeräte und des Bruker-500 MHz-NMR-Spektrometers wurde durch Mittel der National Science Foundation (CHE 90-11804 und CHE 89-08304) ermöglicht.



Strukturen zu beurteilen. Wir haben noch die ab-initio-Strukturen von **1** und seinem Dimethoxy-Analogon **2** sowie von 1,1-Dimethoxyethen, **3** und dem 1,1-Dimethoxyethenium-Ion **4**, bestimmt, um die Beiträge einzelner mesomerer Grenzstrukturen zu prüfen.

1-SbCl₆ wurde durch direkte Alkylierung von Diazoessigester mit Triethyloxonium-hexachloroantimonat in 1,2-Dichlorethan in der von Bott beschriebenen Weise^[6] dargestellt. Die weißen Nadeln von **1-SbCl₆**, die nach Umkristallisieren aus 1,2-Dichlorethan anfallen, wurden durch Elementaranalyse, IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. IR-Spektren von **1-SbCl₆** wurden in Lösung (CH₂Cl₂) und im festen Zustand (KBr) aufgenommen. Die charakteristische N-N-Streckschwingung erscheint im Lösungsspektrum bei 2193 cm⁻¹, während im Festkörperspektrum zwei Banden^[6] bei 2192 und 2161 cm⁻¹ auftreten. Die chemischen Verschiebungen der ¹H- (kursiv) und ¹³C-Atome sind in Schema 1 zusammengefaßt. Die Zuordnung der



Schema 1. Zuordnung der ¹³C- und ¹H(kursiv)-NMR-chemischen Verschiebungen von **1**.

¹H-Signale gelang durch Messung des NOE-Effekts zwischen dem Vinylproton und den *trans*-Methylenprotonen und mit zweidimensionalen homo- (¹H-¹H-) und heteronu-

clearen (¹H-¹³C-) COSY-Spektren. Die Lage des Resonanzsignals des Vinylprotons bei $\delta = 6.14$ ist äußerst charakteristisch. Die Intensität des ¹³C-NMR-Signals des α -C-Atoms ist überraschenderweise geringer als die des quartären β -C-Atoms, die Zuordnung dieser Signale wurde durch ein DEPT-Experiment^[8] abgesichert.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhielt man durch Übersichten einer Lösung von **1-SbCl₆** in 1,2-Dichlorethan mit trockenem Hexan unter N₂ in einer Dry Box. Nach drei Tagen hatten sich farblose Einkristalle an der Phasengrenze gebildet^[9].

Die asymmetrische Einheit der orthorhombischen Elementarzelle von **1-SbCl₆** enthält zwei symmetrieunabhängige Kationen **A** und **B** (Abb. 1), was vom Festkörper-IR-Spektrum zu erwarten war. **A** und **B** sind von SbCl₆-Ionen

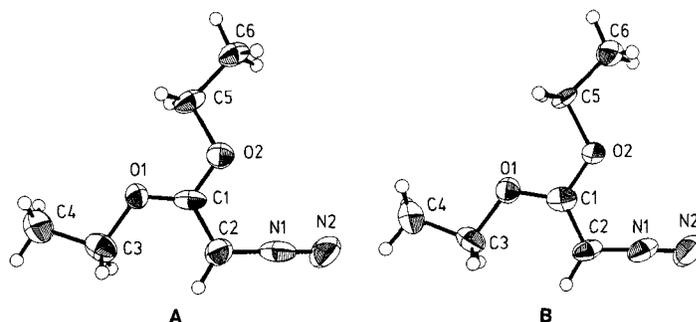


Abb. 1. Struktur der beiden symmetrieunabhängigen β,β -Diethoxyethendiazonium-Ionen **A** und **B** im Kristall. Bindungslängen und -winkel siehe Text.

umgeben und alle Chloratome sind mehr als 3.35 Å von den Kationen entfernt. Die β -N-Atome werden von vier Chloratomen koordiniert und einige dieser Chloratome nehmen Brückenpositionen zwischen dem β -N- und dem α -C-Atom ein. Die zwei Chloratome in der Nachbarschaft der β -C-Atome in **A** und **B** haben verhältnismäßig wenig Kontakt (> 3.4 Å). Die Ionen **A** und **B** haben die gleiche Konformation und beide weichen nur geringfügig von lokaler C_s-Symmetrie ab. Die C _{β} -O-Bindungen in *cis*- und *trans*-Stellung bezüglich der N₂-Gruppe bevorzugen die C-O-*s-trans*- bzw. die *s-cis*-Konformation, und alle Konformationen sind

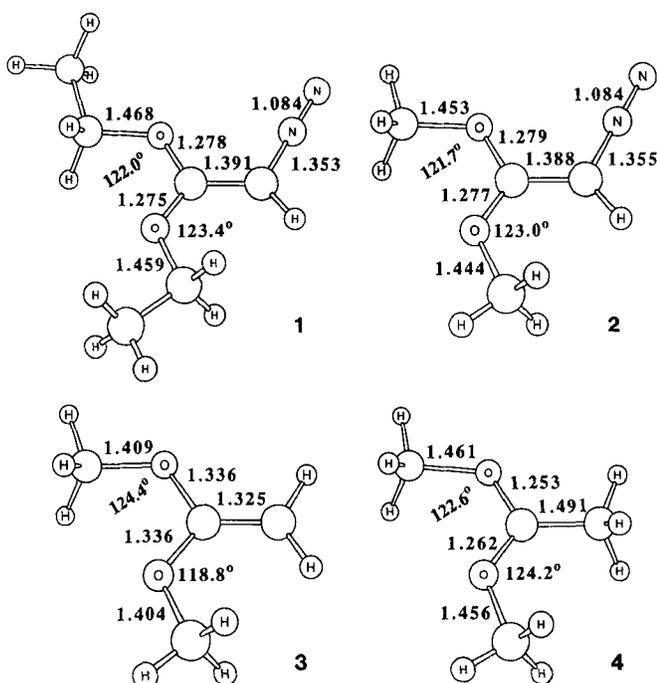
Tabelle 1. Ausgewählte wichtige Strukturparameter des Kristalls und der ab-initio-Strukturen des β,β -Diethoxyethendiazonium-Ions [a].

Parameter [b]	Kristall			ab initio [c,d]			
	A	B	A-B	3-21G	Δ	6-31G*	Δ
C1-C2	1.378(15)	1.374(14)	0.004	1.3819	0.006	1.3913	0.015
C2-H	-	-	-	1.0617	-	1.0651	-
C2-N1	1.371(16)	1.325(15)	0.046	1.3493	0.001	1.3526	0.005
N1-N2	1.102(15)	1.104(15)	-0.002	1.0912	-0.012	1.0841	-0.019
O2-C1	1.268(12)	1.324(13)	-0.056	1.2957	0.000	1.2780	-0.018
O1-C1	1.257(13)	1.296(13)	-0.039	1.2951	0.019	1.2753	-0.001
C5-O2	1.477(12)	1.493(11)	-0.016	1.5057	0.021	1.4683	-0.017
C3-O1	1.468(13)	1.469(13)	-0.001	1.4954	0.027	1.4590	-0.010
C6-C5	1.500(16)	1.479(14)	0.021	1.5165	0.027	1.5094	0.020
C4-C3	1.561(17)	1.488(16)	0.073	1.5173	-0.007	1.5102	-0.014
C1-C2-H	-	-	-	126.16	-	128.02	-
C1-C2-N1	118.8(10)	116.6(9)	2.2	117.64	-0.1	116.41	-1.3
N2-N1-X	89.6(14)	89.3(12)	0.3	89.93	0.5	90.87	1.4
C2-C1-O2	118.0(10)	119.0(10)	-1.0	118.69	0.2	118.39	-0.1
C2-C1-O1	122.1(9)	125.6(10)	-3.5	123.96	0.1	123.74	-0.1
C5-O2-C1	117.4(8)	117.9(7)	-0.5	123.31	5.7	122.02	4.4
C3-O1-C1	121.9(8)	117.8(8)	4.1	125.69	5.8	123.41	3.6
C6-C5-O2	107.4(8)	106.4(7)	1.0	105.22	-1.7	106.64	-0.3
C4-C3-O1	107.3(9)	105.9(9)	1.4	105.69	-0.9	107.05	0.5

[a] Längen in Å und Winkel in Grad. Experimentelle Standardabweichungen sind in Klammern gegeben und beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n). [b] Numerierung der Atome siehe Abbildung 1. Das Dummy-Atom X ist mit N1 verbunden, *cis*-ständig zu C1, und X-N1 steht senkrecht auf C2-N1. C1 = C _{β} , C2 = C _{α} ; N₂ ist an C _{α} gebunden. [c] C_s-Struktur. [d] Δ -Werte geben die Abweichungen der ab-initio-Strukturen von den durchschnittlichen Werten der Kristallstruktur an.

s-trans bezüglich der Et-O- und der C-C-Bindungen. Es treten bedeutende Strukturunterschiede zwischen **A** und **B** auf (Tabelle 1). Die C-N-Bindung in **A** ist ungefähr 0.05 Å länger als in **B**, während beide C_β-O-Bindungen und speziell die *cis*-C1-O2-Bindung kürzer sind. Abgesehen von der *trans*-ständigen Ethylgruppe sind die Unterschiede in den Bindungswinkeln durchweg klein. **A** und **B** haben C1-C2-Bindungslängen von 1.37–1.38 Å und N-N-Bindungslängen von 1.10 Å. Die Bindungswinkel um die C1-C2-Bindung deuten auf anziehende Wechselwirkungen zwischen der N₂-Gruppe und der benachbarten Ethoxygruppe hin. Die C1-C2-N1- und C2-C1-O2-Bindungswinkel sind kleiner als 120°, während die entsprechenden Winkel C1-C2-H und C2-C1-O1 größer sind. Besonders hervorzuheben ist, daß die Et-O-C_β-Bindungswinkel näherungsweise sp²-hybridisierte O-Atome anzeigen und daß die C_β-O-Bindungslängen vergleichsweise kurz sind.

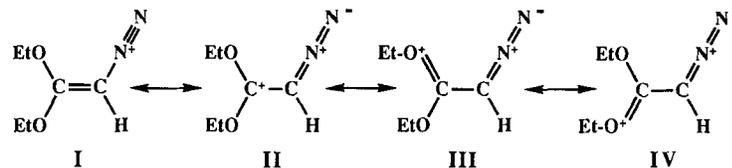
Die Struktur des Diethoxyethendiazonium-Ions mit der Konformation von **1** wurde in C_s-Symmetrie mit den Basisätzen 3-21G und 6-31G* optimiert (Abb. 2). Eine Konfor-



mationsanalyse von **2** legt nahe, daß diese Konformation die stabilste ist^[11]. Die ab-initio-Strukturen stimmen gut mit den Durchschnittswerten der experimentellen Daten überein. Bindungslängen werden im allgemeinen auf dem niederen ab-initio-Niveau über- und auf dem höheren ab-initio-Niveau unterschätzt, jedoch sind diese Unterschiede etwa in der gleichen Größenordnung wie die experimentellen Standardabweichungen. Die bedeutendsten Abweichungen zwischen Theorie und Festkörperstruktur ergeben sich für die Et-O-C_β-Bindungswinkel (3.6–5.8° größer) und für die N-N-Bindungslängen (unterschätzt um 0.01–0.02 Å)^[12]. Es sei bemerkt, daß sowohl die C_β-O- als auch die Et-O-Bindung der *cis*-Ethoxygruppe stets länger sind als im Falle der *trans*-Ethoxygruppe. Der berechnete C1-C2-H-Bindungswinkel ist bedeutend größer als der Bindungswinkel bei sp²-Hybridisierung.

Die Strukturdaten von CNN-Einheiten in Diazoverbindungen und in Diazonium-Ionen sind sehr ähnlich^[13] und geben deshalb wenig Auskunft über die Beiträge der meso-

meren Grenzstrukturen **I–IV** (Schema 2). Die C-C- und O-C-Bindungslängen eignen sich am besten für diese Analyse. Die kurzen C_β-O-Bindungen und die großen Et-O-C_β-Winkel deuten darauf hin, daß den Strukturen vom Typ **III** und **IV** große Bedeutung zukommt. Der Vergleich von **2** mit **3** und



Schema 2. Mesomere Grenzstrukturen **I–IV** von **1**.

4 (Abb. 2) demonstriert die Wichtigkeit von **III** und **IV** in eindringlicher und überzeugender Weise^[14]. Man beachte die gute Übereinstimmung der Strukturen von **1** und **2**. Die C_β-O-Bindungslängen im Carbenium-Ion **4** sind nur geringfügig kürzer als in **2** (0.015–0.026 Å), während die O-CH₃-Bindungen etwas länger (0.008–0.012 Å) sind. Im Gegensatz zu **2** und **4** sind die C_β-O-Bindungen in **3** wesentlich länger (>0.074 Å) und die H₃C-O-Bindungen kürzer (>0.035 Å). Die charakteristische Verkürzung der C_β-O-Bindungen und die gleichzeitige Verlängerung der H₃C-O-Bindungen im Carbenium-Ion **4** treten für **2** ebenso markant in Erscheinung, was die Bedeutung der mesomeren Formen **III** und **IV** sehr deutlich unterstreicht. Die längeren C-C-Bindungen in **1** und **2** im Vergleich zu **3** unterstützen die Schlußfolgerung, daß in der Tat alle drei Grenzstrukturen **II–IV** wichtig sind. Sowohl oxosubstituierte Carbenium(„Oxenium“)-^[15] als auch dioxosubstituierte Carbenium(„Dioxenium“)-Ionen^[16] sind bekannt, und Kristallstrukturen von Oxenium-Salzen wurden bestimmt. Childs et al.^[15a] berichteten über die Kristallstrukturen von zwei Hydroxycarbenium-Ionen, deren kurze C-OH-Bindungslängen (1.288–1.302 Å) auf bedeutende Beiträge der Oxenium-Grenzstrukturen hinweisen^[17].

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß den mesomeren Grenzstrukturen **II–IV** vom Carbenium-Typ eine Schlüsselrolle zum Verständnis der Stabilität β-substituierter Alkendiäzonium-Ionen zukommt. Unsere Schlußfolgerungen sind konsistent mit den Ergebnissen topologischer Elektronendichteanalysen sowohl anderer β-substituierter Ethen-diazonium-Ionen^[2d] als auch der Stammverbindung selbst^[2a], die auf Elektronendichteverteilungen hinweisen, bei denen die N₂-Einheiten *neutral* sind. Darüber hinaus sei vermerkt, daß die ¹³C-chemischen Verschiebungen von **1** Elektronenmangel am β-C-Atom anzeigen, was mit der Addition von Nucleophilen an das β-C-Atom β,β-disubstituierter Ethen-diazonium-Ionen in Einklang steht^[18].

Experimentelles

Vorsicht: Oxoniumsalze sind giftig und krebserregend. Alle experimentellen Arbeiten wurden unter N₂ in einer Dry Box durchgeführt. Lösungsmittel wurden über P₂O₁₀ getrocknet.

1-SbCl₆: Zu einer gerührten Lösung von 2.08 g (18 mmol) Diazoessigester in 15 mL 1,2-Dichlorethan gibt man 2.6 g (6 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat und läßt die Mischung bei Raumtemperatur 24 h reagieren. 1-SbCl₆ wird durch Zugabe von 40 mL CCl₄ ausgefällt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation gereinigt. Man bereitet eine gesättigte Lösung von 1-SbCl₆ in 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur und fügt CCl₄ zu, bis die Kristallisation von 1-SbCl₆ an der Eintropfstelle beobachtet werden kann. Nach der Kristallisation bei 5°C erhält man 2.08 g des reinen Salzes 1-SbCl₆ als weiße Nadeln; Fp = 110–112°C; Ausbeute 24%.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C, TMS): δ = 1.53 (t, J = 7 Hz, 3H), 1.62 (t, J = 7 Hz, 3H), 4.65 (q, J = 7 Hz, 2H), 4.72 (q, J = 7 Hz, 2H), 6.14 (s, 1H);

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 14.14$ (CH_3), 14.28 (CH_3), 55.75 (CH), 72.47 (CH_2), 75.41 (CH_2), 177.8 (C). – Korrekte Elementaranalyse (C,H,N,Cl).

Eingegangen am 4. Dezember 1991 [Z 5054]

CAS-Registry-Nummern:

1, 3883-93-0; 2, 140834-35-1; 3, 116-11-0; 4, 41798-19-0; Diazoessigester, 623-73-4; Triethyloxonium-hexachloroantimonat, 3264-67-3.

- [1] Übersichtsartikel: a) K. Bott, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 259; b) K. Bott, *Alkenediazonium Compounds in The Chemistry of the Functional Groups. Suppl. C.* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1983**, S. 671; c) K. Laali, G. A. Olah, *Rev. Chem. Intermed.* **1985**, *6*, 237.
- [2] a) R. Glaser, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7993; b) R. Glaser *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 663; c) R. Glaser, G. S.-C. Choy, M. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1109; d) R. Glaser, C. J. Horan, E. Nelson, M. K. Hall, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 215; e) R. Glaser, C. J. Horan, G. S.-C. Choy, *ibid.* **1992**, *57*, 995.
- [3] a) J. R. Mohrig, K. Keegstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5492; b) J. R. Mohrig, K. Keegstra, A. Maverick, R. Roberts, S. J. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 780; c) M. Avaro, J. Levisalles, J. M. Sommer, *Chem. Commun.* **1968**, 410; d) J. F. McGarrity, D. P. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3961.
- [4] a) M. S. Foster, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2425; b) M. S. Foster, A. D. Williamson, J. L. Beauchamp, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **1974**, *15*, 429; c) T. B. McMahon, T. Heinis, G. Nicol, J. K. Hovey, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7591.
- [5] a) M. F. Lappert, J. S. Poland, *Chem. Commun.* **1969**, 1061; b) B. W. Day, T. A. George, S. D. Iske, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4127; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 355; d) G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2423; e) W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 368.
- [6] K. Bott, *Tetrahedron* **1966**, 1251.
- [7] J. M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, K. Horchler von Locquenghien, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1154.
- [8] a) D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 323; b) Delay time war 1 s. c) Die geringere Intensität des CH-Signals wird wahrscheinlich durch Signalverbreiterung auf Grund von ^{14}N -Kopplung verursacht.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **1**: Meßtemperatur -100°C , Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$. Der nadelförmige Kristall wurde auf einer Glasfaser befestigt und entlang der langen Nadelachse ausgerichtet. Lorentz- und Polarisationskorrekturen; eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scans ergab Durchlässigkeitsfaktoren zwischen 0.90 und 0.99. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und in der Raumgruppe $Pca2_1$, mit $Z = 8$ verfeinert. Die Lagen der Antimonat-Ionen deuten auf ein Pseudosymmetriezentrum hin, aber die organischen Kationen sind mit diesem Symmetrieelement nicht in Übereinstimmung zu bringen, die angegebene nichtzentrische Raumgruppe ist daher korrekt. Die Polarität des Kristalls konnte nicht bestimmt werden, möglicherweise wegen der pseudo-punktsymmetrischen Beziehung zwischen den Antimonat-Ionen. Anisotrope Temperaturparameter für die Nicht-H-Atome wurden bei der Verfeinerung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden mit berechneten Atomlagen im Modell berücksichtigt, und die Orientierung der Methylwasserstoffatome wurde in einer Difference-Fourier Map bestimmt. Die Full-matrix-least-squares-Verfeinerung ergab schließlich Übereinstimmungsfaktoren von $R = 0.032$, $R_w = 0.044$ und $S = 1.20$ für 2203 Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$. Abgesehen von vier Peaks mit ungefähr $0.8 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ in der Nähe der Sb-Atome, zeigt die endgültige Fourier-Map keine weiteren Peaks über $0.5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Alle Rechnungen wurden mit NRCVAX-Programmen [10] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, *J. Appl. Chem.* **1989**, *22*, 384.
- [11] Es ist sicherlich vernünftig anzunehmen, daß die Methyl- und Methylengruppen der Ethoxyfragmente gestaffelt angeordnet sind und daß die C3-C4- und C5-C6-Bindungen *s-trans*-Konformationen haben. Die Dimethylverbindung ist deshalb gut geeignet, um die Konformation um die vier C-O-Bindungen zu untersuchen. R. Glaser, G. S. Chen, unveröffentlicht.
- [12] Die erste Abweichung ist wahrscheinlich ein Packungseffekt, der vergleichsweise geringe Energie bedarf (bending modes). Für die Abweichungen in den N-N-Bindungslängen sind Elektronenkorrelationseffekte verantwortlich, die wir in Lit. [2c] diskutierten.
- [13] R. Glaser, G. S. Chen, unveröffentlichte ab-initio-Studien.
- [14] a) **2**–**4** wurden auf RHF/3-21G- und RHF/6-31G*-Niveau optimiert. Die analytische Berechnung der Hess-Matrizen auf dem niederen Niveau zeigte, daß diese Strukturen Minima sind. b) Untersuchungen zur Protonie-

- rung von Vinylothern: K. Ösapay, I. Delhalle, K. M. Nsunda, E. Rolli, R. Houriet, L. Hevesi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5028.
- [15] a) R. F. Childs, R. Faggiani, C. J. L. Lock, M. Mahendran, S. D. Zweep, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1692; b) S. K. Chadda, R. F. Childs, R. Faggiani, C. J. L. Lock, *ibid.* **1986**, *108*, 1694.
- [16] F. Perron-Sierra, M. A. Promo, V. A. Martin, K. F. Albizati, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6188.
- [17] Sowohl die unterschiedlichen C-Substituenten (Phenyl und Cyclopropyl im Gegensatz zu CHN_2) als auch die unterschiedliche Anzahl und Art (HO oder RO) der O-Substituenten, erschweren (oder verhindern) Schlußfolgerungen auf der Basis eines Vergleiches von **1**–**4** mit diesen Ionen.
- [18] a) K. Bott, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1867; b) *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3199.

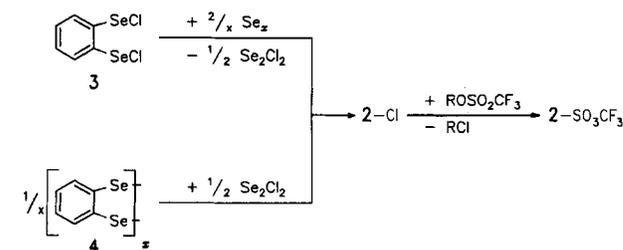
Benzo-1,2,3-triselenolium-trifluormethansulfonat – ein C_2Se_3 -Radikalkationensalz mit ungewöhnlicher Festkörperstruktur**

Von Gotthelf Wolmershäuser* und Gert Heckmann

S-haltige Ringverbindungen mit einem $7\text{-}\pi$ -Elektronensystem sind häufig ungewöhnlich stabil^[1,2]. Die homologen Se-Verbindungen sind dagegen kaum bekannt. Mit dem Radikal **1** gelang uns kürzlich der Nachweis einer solchen, allerdings instabilen Verbindung. **1** entsteht bei der Reduktion der entsprechenden kationischen $6\text{-}\pi$ -Elektronenverbindung^[3]. Ersetzt man formal das N-Atom in **1** durch Se^+ , so kommt man zum Benzo-1,2,3-triselenolium-Radikalkation **2**, das einen neuen $7\text{-}\pi$ -Elektronen-Heterocyclus enthält.



Bei **2** handelt es sich unseres Wissens um das erste selenzentrierte Radikalkation mit einer cyclischen C_2Se_3 -Einheit. Zur Darstellung von **2** stehen zwei Syntheserouten zur Verfügung. Gemeinsamer Reaktionsschritt ist die Einschlebung von Se in eine Selen-Halogen-Bindung (Schema 1). Durch Reaktion von *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}_2\text{Cl}_2$ **3**^[3] mit zwei Äquivalenten grauem Selen entsteht **2-Cl** bei Raumtemperatur in 72% Ausbeute. Alternativ kann man $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}_2)_x$ **4**^[4] mit Se_2Cl_2 unter gleichen Reaktionsbedingungen umsetzen. **2-Cl** ist ein dunkelblauer Feststoff, der in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Gut lösliche Salze erhält man dagegen nach Anionenaustausch von Cl^- gegen komplexe Anionen wie SO_3CF_3^- . So entsteht bei der Umsetzung von **2-Cl** mit Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester und anschließender Extraktion mit Acetonitril eine tiefviolette Lösung



Schema 1. $R = \text{SiMe}_3$.

[*] Dr. G. Wolmershäuser, Dipl.-Chem. G. Heckmann
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Prof. Dr. E. Dormann und Dr. H. Winter, Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe, für die magnetischen Messungen.