

- und demzufolge bei sehr tiefen Temperaturen nicht vorhanden sein sollte. Dies wurde für **1a**,^[9] **2c**^[12] und **3**^[11] nachgewiesen.
- [19] W. F. Bailey, A. S. Monahan, *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 489–493, zit. Lit.
- [20] Wir betonen, daß ohne die zweite Annahme und damit ohne den präexponentiellen Faktor 2 in Gleichung (4) die Enthalpiedifferenzen ΔH^0 nur wenig größer (0.09 (**1a**) bis 0.26 kJ mol⁻¹ (**2c**)), die ϵ_{int}^* - und ϵ_{max}^* -Werte aber um den Faktor 0.5–0.7 kleiner werden.
- [21] R. Okazaki, T. Hasegawa, Y. Shishido, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5271–5273.
- [22] a) F. K. Fong, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7638–7646; b) A. H. Schroeder, S. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7339–7346; c) D. B. Brown, *Mixed-Valence Compounds*, 1. Aufl., Reidel, Dordrecht, **1979**; d) H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, S. S. Shaik, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 221–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 210–225; e) I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, 1. Aufl., Plenum, New York, **1984**; f) W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969–986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 971–988; g) A. F. Voter, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2830–2837; h) K. A. Klingensmith, H. J. Dewey, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1545–1546; i) „Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems“: J. R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon, *ACS Symp. Ser. 2* **1991**, 228.
- [23] S. Zilberg, Y. Haas, D. Danovich, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1470–1473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1394–1397.
- [24] H. Jiao, R. Nagelkerke, H. A. Kurtz, R. V. Williams, W. T. Borden, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5921–5929.
- [25] M. Seefelder, H. Quast, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1068.
- [26] a) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**, S. 5–50; b) E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, 1. Aufl., Wiley, New York, **1994**, S. 32–47.
- [27] L. M. Jackman, E. Fernandes, M. Heubes, H. Quast, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2209–2227.
- [28] J. C. Polanyi, A. H. Zewail, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 119–132.
- [29] a) P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, *Science* **1996**, *272*, 1456–1458; b) C. E. H. Dessent, M. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5067–5068.

Lösungsmittelleffekte auf das Gleichgewicht zwischen lokalisierten und delokalisierten Zuständen thermochromer Semibullvalene und Barbaralane

Maximilian Seefelder und Helmut Quast*

Professor Matthias Seefelder gewidmet

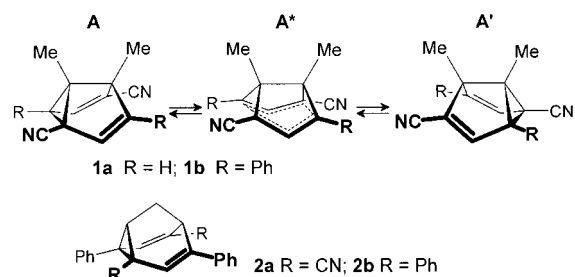
Thermochrome Semibullvalene **1** und Barbaralane **2** gehen extrem schnelle entartete Cope-Umlagerungen ein und ermöglichen es daher, Gleichgewichte zwischen zwei entarteten, lokalisierten Grundzuständen **A**, **A'** und delokalisierten höheren Zuständen **A*** zu untersuchen, die den Übergangszuständen entsprechen. Die Analyse temperaturabhängiger UV/Vis-Spektren mit Hilfe von Gleichung (1) ergab, daß sich beträchtliche Anteile f^* in den höheren Zuständen **A*** befinden, und ergab Enthalpiedifferenzen ΔH^0 von 1–11 kJ mol⁻¹ für Lösungen in Butyronitril (A_{int} und

ϵ_{int}^* = integrierte Extinktion und integrierter Extinktionskoeffizient [L mol⁻¹ cm⁻²] der temperaturabhängigen langwelligen Bande; c = Gesamtkonzentration [mol L⁻¹]; d = Schichtdicke [cm]). Diese Enthalpiedifferenzen ΔH^0 setzen sich zusammen aus den Gasphasen-Enthalpiedifferenzen $\Delta H_{\text{A/A}^*}^0$ zwischen **A**, **A'** und **A*** und den Solvatationstermen $(\Delta H_{\text{A}})_{\text{L}}$ und $(\Delta H_{\text{A}^*})_{\text{L}}$ für den Transfer aus der Gasphase in die Lösungen [Gl. (2)].^[1]

$$A_{\text{int}} \approx \epsilon_{\text{int}}^* c d \left(1 + 2 \exp \frac{\Delta H^0}{RT} \right)^{-1} \quad (1)$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{A/A}^*}^0 + (\Delta H_{\text{A}^*})_{\text{L}} - (\Delta H_{\text{A}})_{\text{L}} \quad (2)$$

Wir berichten hier über den überraschenden Einfluß von Lösungsmitteln auf die relativen Stabilitäten. Tatsächlich haben wir Lösungsmittel gefunden, die die übliche Reihenfolge von **A**, **A'** und **A*** umkehren: In solchen Lösungen sind die langwellig absorbierenden, delokalisierten Zustände **A*** stabiler als die klassischen lokalisierten Strukturen **A**, **A'**!



UV/Vis-Spektren wurden bei verschiedenen Temperaturen von entgastem und anschließend mit Argon gesättigten Lösungen von **1** und **2** in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen. Die temperaturbedingten Volumenänderungen wurden mit Hilfe von Dichtedaten berücksichtigt (Bezugstemperatur ist 298 K). Die verwendeten Temperaturbereiche wurden durch die begrenzte Stabilität der Semibullvalene **1**, insbesondere von **1b**, bei erhöhten Temperaturen bestimmt^[2] und durch den Gefrierpunkt der Lösungsmittel.

Die UV/Vis-Spektren des Barbaralandicarbonitrils **2a** in verschiedenen Lösungsmitteln bei der höchsten und tiefsten Temperatur zeigt Abbildung 1. Die Extinktionskoeffizienten ϵ der langwelligen Bande kann man als ungefähres Maß für die Konzentration der delokalisierten Spezies **2a*** ansehen. Schon eine oberflächliche Betrachtung deutet auf den enormen Lösungsmittelinfluß. Ersatz von Cyclohexan durch *N,N'*-Dimethylpropylenharnstoff verschiebt nicht nur das Maximum der Bande im Sichtbaren zu längeren Wellenlängen, sondern erhöht ϵ und somit die Konzentration von **2a*** um eine Größenordnung. Die Bandenanalyse der Spektren von **1b**, **2a** und **b** (Lösungen in Butyronitril) im Nahen UV und im Sichtbaren mit Hilfe von Gauß-Kurven hat eine zweite temperaturabhängige Bande bei 374, 403 bzw. 411 nm zu Tage gefördert.^[1] Das erklärt, weshalb bei diesen Verbindungen der Teil des Spektrums im Nahen UV nicht nur von der Doppler-Verbreiterung der starken UV-Banden, sondern auch durch die variable Extinktion dieser zweiten Bande beeinflusst wird.

Das zweite faszinierende Ergebnis der Variation des Lösungsmittels ist die Umkehrung der Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten. Während sie für Lösungen

[*] Prof. Dr. H. Quast, M. Seefelder
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Fax: (+49) 931-888-4606
E-mail: seefelde@chemie.uni-wuerzburg.de

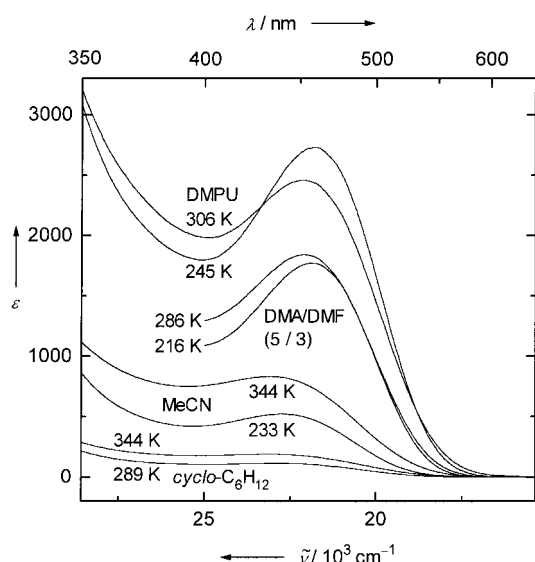


Abbildung 1. UV/Vis-Spektren (ϵ [L mol⁻¹ cm⁻¹]) des Barbaralandicarbonitrils **2a** \rightleftharpoons **2a*** \rightleftharpoons **2a'** in verschiedenen Lösungsmitteln bei der höchsten und niedrigsten Temperatur.

von **2a** in Cyclohexan, Acetonitril und den meisten anderen Lösungsmitteln mit steigender Temperatur zunehmen, sind

sie temperaturinvariant in einem 5:3-Gemisch aus *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) und *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und nehmen in Lösungen in *N,N'*-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU) und ähnlichen Lösungsmitteln, wie *N*-Methylpyrrolidin-2-on, Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) und reinem *N,N*-Dimethylacetamid, ab. Das beweist in diesen Fällen das Überwiegen der Solvationsterme über die Gasphasen-Enthalpiedifferenz $\Delta H_{2a/2a^*}^0$ [Gl. (2)]: In den meisten Lösungsmitteln sind die beiden entarteten, lokalisierten Zustände **2a** und **2a*** stabiler als der delokalisierte Zustand **2a***, während in den zuletzt genannten das Gegenteil zutrifft.

Die quantitative Auswertung der Thermochromie durch Berechnung der integrierten Extinktion der langwelligen Bande nach Bandenanalyse durch Gauß-Kurven sowie die Bestimmung von ΔH^0 und ϵ_{int}^* durch Anpassung von Gleichung (1) an die A_{int} - T -Daten wurde in der voranstehenden Arbeit beschrieben.^[1] Die für verschiedene Lösungsmittel erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt und zum Teil in Abbildung 2 und 3 dargestellt, in denen die nach Gleichung (3) berechneten Anteile an **A*** gegen die Temperatur aufgetragen sind.

$$f^* = \frac{A_{int}}{\epsilon_{int}^* c d} = \left(1 + 2 \exp \frac{\Delta H^0}{RT} \right)^{-1} \quad (3)$$

Tabelle 1. Enthalpiedifferenzen ΔH^0 [kJ mol⁻¹] nach Gleichung (1) sowie Lösungsmittel und Temperaturbereiche T [K], in denen die angegebene Zahl von n UV/Vis-Spektren aufgenommen wurde.

Verb.	Nr.	Lösungsmittel	ΔH^0 [a]	T	n	r^2 [b]
1a	1	DMF	9.42 ± 0.25	236–322	7	0.9973
	2	Butyronitril ^[1]	11.06 ± 0.04	215–383	11	1.0000
1b	3	DMA/DMF (5/3)	< 0	218–250	8	
	1	DMF	ca. 0	219–251	8	
	2	Butyronitril ^[1]	0.82 ± 0.05	176–236	8	0.9997
2a	4	DMPU	< 0	245–306	7	
	5	1-Methylpyrrolidin-2-on	< 0	309–364	4	
	6	DMA	< 0	255–400	9	
	7	HMPA	< 0	308–363	4	
	3	DMA/DMF (5/3)	ca. 0	216–286	6	
	8	Dimethylsulfoxid	0.43 ± 0.09	308–363	4	0.9083
	1	DMF	1.80 ± 0.06	218–364	10	0.9999
	9	Diiodmethan	2.15 ± 0.25	308–364	4	0.9659
	10	Tetrahydrofuran	2.20 ± 0.14	225–287	4	0.9893
	11	Aceton	2.82 ± 0.04	217–291	5	0.9993
	12	1,4-Dioxan	3.23 ± 0.28	288–363	5	0.9718
	2	Butyronitril ^[1]	3.30 ± 0.03	165–382	13	0.9991
	13	Acetonitril	3.36 ± 0.02	233–344	10	0.9997
	14	Pyridin	3.36 ± 0.04	236–290	4	0.9996
	15	Ethylacetat	3.49 ± 0.07	217–291	5	0.9984
	16	Benzonitril	3.80 ± 0.04	263–420	9	0.9992
	17	Benzol	3.90 ± 0.04	307–345	5	0.9996
	18	Methanol	3.95 ± 0.05	221–325	8	0.9990
	19	1,2-Dichlorbenzol	3.99 ± 0.01	307–344	5	1.0000
	20	Nitromethan	4.02 ± 0.06	308–363	4	0.9994
	21	Toluol	4.08 ± 0.06	220–381	11	0.9979
	22	Ethanol	4.38 ± 0.05	225–288	4	0.9996
	23	[D]Trichlormethan	4.41 ± 0.09	308–332	4	0.9988
	24	Dibutylether	4.72 ± 0.19	307–400	7	0.9901
	25	Tetrachlormethan	5.52 ± 0.01	308–332	4	1.0000
	26	Cyclohexan	7.93 ± 0.26	289–344	4	0.9978
2b	1	DMF	1.82 ± 0.13	217–323	8	0.9646
	4	DMPU	1.92 ± 0.22	248–320	9	0.8955
	2	Butyronitril ^[1]	5.51 ± 0.06	175–382	14	0.9989
	27	Methylcyclohexan	7.49 ± 0.44	221–323	8	0.9821

[a] Mit dem statistischen Fehler der nichtlinearen Anpassung von Gleichung (1) an die A_{int} - T -Daten. [b] Quadrat des Regressionskoeffizienten.

Die Spektren von **2a** in *N,N'*-Dimethylpropylenharnstoff (Abbildung 1) machen die Grenzen für eine Berechnung von A_{int} deutlich. Da die starken Absorptionen im Nahen UV eine besonders starke Doppler-Verbreiterung erleiden, während die (relativ schwache) Bande im Sichtbaren mit steigender Temperatur gleichzeitig verbreitert wird und *abnimmt*, wird die Überlappung zu groß für die Berechnung von A_{int} mit einer Genauigkeit, die für eine gute Anpassung von Gleichung (1) nötig ist. Man kann nur feststellen, daß ΔH^0 in diesen Fällen negativ ist. Versuche, Gleichung (1) an A_{int} -T-Daten anzupassen sind selbstverständlich sinnlos, wenn die UV/Vis-Spektren nahezu temperaturinvariant sind und demgemäß ΔH^0 sehr nahe bei null liegt (Abbildung 2 und 3, Tabelle 1).

Tabelle 1 zeigt, daß die experimentell zugänglichen Enthalpiedifferenzen, die sich aus den Gasphasen-Enthalpiedifferenzen und den Solvationsbeiträgen zusammensetzen [Gl. (2)], tatsächlich sehr klein sind und im Bereich von

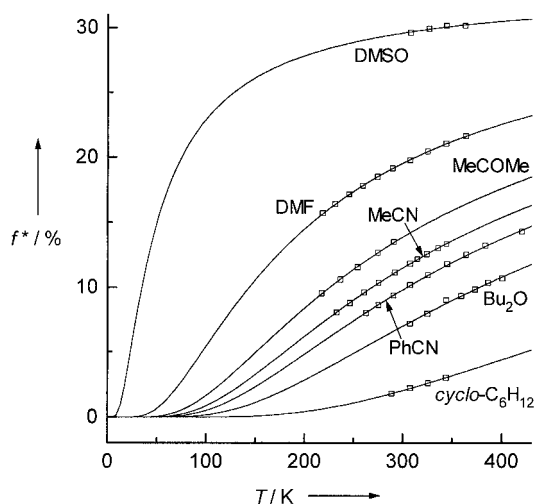


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der Anteile f^* [Gl. (3)] des Barbalandicarbonitrils **2a*** in verschiedenen Lösungsmitteln. Gefüllte Quadrate beziehen sich auf die in Abbildung 1 gezeigten UV/Vis-Spektren.

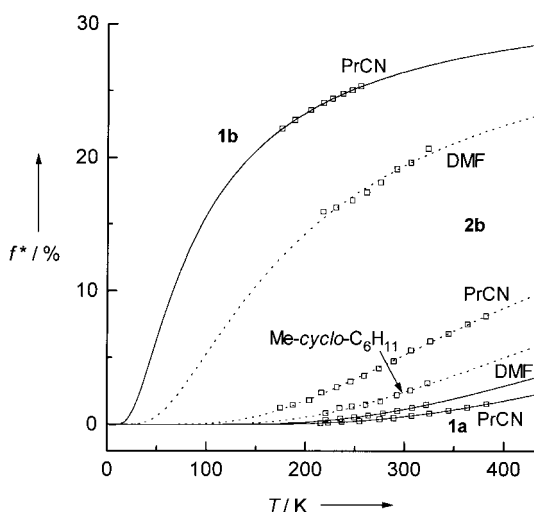


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit der Anteile f^* [Gl. (3)] der Semi-bullvalendicarbonitrile **1a***, **b*** und des Tetraphenylbarbalans **2b*** in verschiedenen Lösungsmitteln.

van-der-Waals-Wechselwirkungen, Potentialbarrieren von Konformationsänderungen und Enthalpieunterschieden zwischen Cyclohexankonformeren liegen.^[3] In Anbetracht des großen Datensatzes, der für **2a** erhalten wurde, schien es aussichtsreich, ΔH^0 mit Lösungsmiteileigenschaften zu korrelieren, da man hoffen konnte, damit die wichtigsten Lösungsmittelbeiträge zur Stabilisierung von **2a*** herauszufinden und den Gasphasenterm $\Delta H_{2a/2a^*}^0$ aus den Lösungsdaten ΔH^0 zu extrapolieren. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Multiparameter-Gleichungen ausprobiert.^[4] Brauchbare Ergebnisse wurden mit der Gleichung von Abraham, Kamlet und Taft erhalten.^[5] Ließ man in ihrer Gleichung den vierten Parameter, die „cohesive energy density“, weg, blieb der Korrelationskoeffizient unverändert, weshalb sie nicht berücksichtigt zu werden braucht.^[6] Die Koeffizienten der resultierenden Drei-Parameter-Gleichung (4) (π^* = solvatochromer Parameter, der Dipolarität und Polarisierbarkeit beschreibt (0.00 für Cyclohexan, 1.00 für Dimethylsulfoxid);^[7a] α = Wasserstoffbrücken-Donor-Fähigkeit (0.00 für Hexan, 1.96 für Hexafluorisopropanol);^[7b] β = Wasserstoffbrücken-Acceptor- oder Elektronenpaar-Donor-Fähigkeit zur Bildung einer koordinativen Bindung (0.00 für Hexan, 1.43 für 1,2-Diaminoethan)^[7b]) sind klein und

$$\Delta H^0 = (6.69 \pm 0.45) - (3.79 \pm 0.67)\pi^* + (1.53 \pm 0.66)\alpha - (2.55 \pm 0.72)\beta \quad (4)$$

ähneln interessanterweise denen, die man erhält, wenn man diese Gleichung auf die Geschwindigkeitskonstanten zweier irreversibler Cope-Umlagerungen anwendet, über die Mitsuhashi et al. berichtet haben.^[8] Abbildung 4 zeigt eine gute Korrelation zwischen den experimentellen [Gl. (1)] und den berechneten Enthalpiedifferenzen [Gl. (4)] für alle 21 Lösungsmittel, die positive ΔH^0 -Werte ergaben. Der Korrelationskoeffizient ($r^2 = 0.782$) sollte durch eine gleichmäßigere Verteilung der Lösungsmittel über den gesamten Bereich noch verbessert werden können.

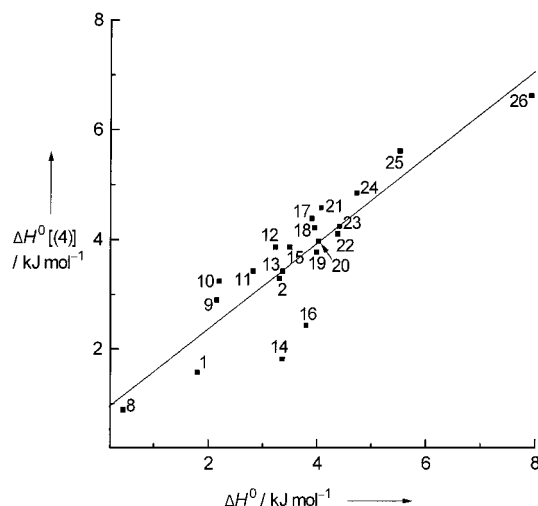


Abbildung 4. Auftragung der berechneten [Gl. (4)] gegen die experimentellen Enthalpiedifferenzen [Gl. (1)] für alle 21 Lösungsmittel, die positive ΔH^0 -Werte ergaben. Für die Numerierung der Lösungsmittel siehe Tabelle 1. Die lineare Regression der Daten hat den gleichen Korrelationskoeffizienten wie Gleichung (4).

Gleichung (4) zeigt, daß Dipolarität und Polarisierbarkeit (π^*) sowie Elektronenpaar-Donor-Fähigkeit (β) die Hauptrolle spielen. Das negative Vorzeichen beider Koeffizienten signalisiert, daß eine Zunahme dieser Lösungsmittleigenschaften ΔH^0 verkleinert. Dies steht in Einklang mit der Erwartung, daß die delokalisierte Spezies **2a*** stärker polarisierbar ist als die klassischen Strukturen **2a**, **2a'**. Weder **2a**, **2a'** noch **2a*** haben nennenswerte Dipolmomente, doch darf man erwarten, daß sie unterschiedliche Quadrupolmomente aufweisen. Das von **2a*** ist sehr wahrscheinlich größer, weil Donor (=Phenyl) und Acceptor (=CN) im delokalisierten System stärker in Wechselwirkung treten. Wir erinnern daran, daß von zwei äquilibrierenden Molekülen ohne Dipolmoment dipolare Lösungsmittel das mit dem größeren Quadrupolmoment begünstigen.^[3]

Der erste Term in Gleichung (4) ist die statistisch definierte Enthalpiedifferenz zwischen **2a**, **2a'** und **2a*** für Lösungen in gesättigten Kohlenwasserstoffen. Sein Wert stimmt befriedigend mit dem experimentellen Wert (Tabelle 1) überein und repräsentiert die bestmögliche Annäherung an die Gasphasen-Enthalpiedifferenz $\Delta H_{2a,2a^*}^0$ von Gleichung (2).

Wenngleich die anderen Verbindungen nicht in so vielen Lösungsmitteln untersucht wurden, so geht doch aus Abbildung (3) hervor, daß nur der Einfluß dipolarer Lösungsmittel den delokalisierten Spezies eine höhere Stabilität verleiht, d.h. keine dieser Verbindungen bevorzugt die delokalisierte Struktur in der Gasphase.

Zum Schluß möchten wir betonen, daß der übliche Schnitt durch die adiabatischen Energiehyperflächen von Grund- und angeregtem Zustand längs der Cope-Reaktionskoordinaten, der für die bildliche Darstellung der relativen Enthalpien von **A**, **A'** und **A*** in der Gasphase so nützlich ist, für Lösungen nicht brauchbar ist. Das liegt ganz einfach daran, daß diese Darstellung keine Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem beinhaltet, die tatsächlich von derselben Größenordnung wie oder sogar noch größer als die Gasphasen-Enthalpiedifferenzen sind. Während *solvatisierte* bis-homoaromatische Semibullvalene und Barbaralane tatsächlich stabiler sein können als ihre klassischen, lokalisierten Isomere, vorausgesetzt jene werden stärker durch die umgebenden Lösungsmittelmoleküle stabilisiert als diese, bleiben Einfachminimum-Systeme dieser Art, bei denen in der Gasphase also wirklich nur *eine* delokalisierte, bishomoaromatische Spezies existiert, bis heute nur ein reizvoller Mythos.

Eingegangen am 26. Oktober 1998 [Z12566]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1068–1071

Stichwörter: Cope-Umlagerungen • Homoaromatizität • Lösungsmittelleffekte • Übergangszustände • UV/Vis-Spektroskopie • Valenzisomerisierung

- [1] H. Quast, M. Seefelder, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1064.
- [2] H. Quast, M. Heubes, T. Dietz, A. Witzel, M. Boenke, W. R. Roth, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 484–498.
- [3] E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, 1. Aufl., Wiley, New York, **1994**, S. 32–47.
- [4] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**, S. 392–405.

- [5] a) M. J. Kamlet, P. W. Carr, R. W. Taft, M. H. Abraham, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6062–6066; b) M. H. Abraham, M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 923–928; c) M. H. Abraham, P. L. Grellier, J.-L. M. Abboud, R. M. Doherty, R. W. Taft, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 2673–2686.
- [6] Dies macht deutlich, daß der Lösungsmittelkoeffizient für **A**, **A'** und **A*** das gleiche Volumen aufweist.
- [7] a) π^* -Parameter: C. Laurence, P. Nicolet, M. T. Dalati, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5807–5816; b) α - und β -Parameter: Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 409–416.
- [8] a) T. Mitsuhashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2400–2405; b) T. Mitsuhashi, G. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 643–645.

Effiziente Abspaltungs-Kreuzkupplungs-Strategie für Festphasenreaktionen – ein Baukastensystem für die kombinatorische Chemie**

Stefan Bräse* und Maarten Schroen

Professor Armin de Meijere zum 60. Geburtstag gewidmet

Festphasenreaktionen spielen eine große Rolle in der Parallelsynthese und der kombinatorischen Chemie. Besonders im Bereich der Wirkstoffsynthese bietet sich ein großes Potential durch die Möglichkeiten der Automatisierbarkeit.^[1] Dabei wurde in letzter Zeit ein besonderer Augenmerk auf die Synthese von kleineren, nichtpeptidischen Verbindungen gelegt, da viele derartige Verbindungen systemisch applizierbar sind und ihre Eigenschaften so modifizierbar, daß sie die Blut-Hirn-Schranke überwinden können.^[2] Effiziente Methoden zu deren Synthesen finden sich dabei in den Kreuzkupplungen, da sie unter milden Bedingungen zum Aufbau von C-C-Bindungen verlaufen.^[3,4] Vor kurzem zeigten wir, daß sich Triazene als Linker für die Anbindung von Anilinen an die Festphase eignen und sich diese sauber in Kohlenwasserstoffen umwandeln lassen (spurlose (traceless) Abspaltung).^[4] Ein Vorteil dieses Linkertyps ist seine einfache Zugänglichkeit aus einem Reservoir von Aminoarenen. Die Abspaltung dieses Linkers verläuft dabei über Aren-Diazonium-Ionen. Wir berichten hier über die Möglichkeiten einer Abspaltungs-Kreuzkupplungs-Strategie ausgehend von diesen Diazoniumionen.

Die Heck-Reaktion^[5] von zumeist unfunktionalisierten Arendiazoniumsalzen oder sauer gespaltenen Triazenen mit einfachen Alkenen verläuft im allgemeinen unter milden

[*] Dr. S. Bräse, M. Schroen
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Fax: (+49) 241-8888127
E-mail: Braese@oc.RWTH-Aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium an S.B.) unterstützt. Wir danken Prof. Dr. Dieter Enders für die großzügige Unterstützung und den Firmen Bayer AG, BASF AG, Degussa AG, Hoechst AG, NovaBioChem-CalBioChem sowie Grünenthal GmbH für Chemikalienspenden. Herrn Dr. Nils Griebenow (Bayer AG, Leverkusen) sowie Herrn Johannes Köberling (RWTH Aachen) danken wir für hilfreiche Vorschläge.