

Doppelbindung kürzer als „normal“^[9], obwohl die Amidino-hydrazin-Teilstruktur in (2) eine CN-Bindungsordnung unter 2 erwarten läßt.

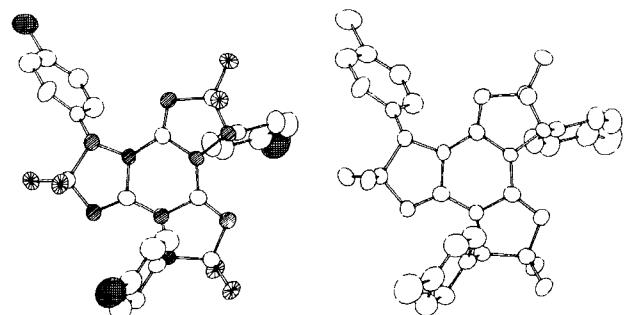


Abb. 1. Stereomodell der Molekülstruktur von 1,5,9-Tris(p-chlorphenyl)-1,2,5,6,9,10-hexahydro-2,2,6,6,10,10-hexaphenyl-tris[1,2,4]triazolo[1',5'-a: 1',5'-c; 1'',5''-e][1,3,5]triazin (2). Die Verbindung kristallisiert triklin-raumzentriert mit $a = 16.102$, $b = 24.894$, $c = 13.241$ Å, $\alpha = 96.7$, $\beta = 102.1$, $\gamma = 106.8^\circ$ und $z = 4$; die reduzierten Zelldimensionen betragen $a = 13.242$, $b = 13.558$, $c = 16.103$ Å, $\alpha = 108.5$, $\beta = 91.2$, $\gamma = 111.6^\circ$ und $z = 2$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden [6] gelöst und mit einem eingeschränkten Fehlerquadrat-Verfahren [7] verfeinert bis zu einem R-Faktor von 6.5% für 6053 gemessene Intensitäten [8]. – Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Phenylgruppen durch \oplus ersetzt; $\text{Cl} = \bullet$, $\text{N} = \oplus$.

Die gleiche Additionsrichtung wie in (2) wurde auch bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Azomethin-iminen des Typs (1) an Cyanameisensäureester beobachtet^[10], während Benzonitril und Acetonitril nicht reagierten.

Eingegangen am 20. Juni 1980 [Z 595]

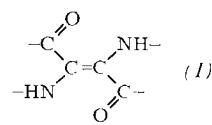
- [1] R. Huisgen, R. Fleischmann, A. Eckell, Tetrahedron Lett. 1960, Nr. 12, S. 1; Chem. Ber. 110, 500 (1977).
- [2] R. Huisgen, A. Eckell, Tetrahedron Lett. 1960, Nr. 12, S. 5.
- [3] R. Huisgen, A. Eckell, Chem. Ber. 110, 522, 540 (1977).
- [4] A. Eckell, R. Huisgen, Chem. Ber. 110, 559 (1977).
- [5] R. Huisgen, R. Fleischmann, A. Eckell, Chem. Ber. 110, 514 (1977).
- [6] J. Karle, I. L. Karle, Acta Crystallogr. 21, 849 (1966).
- [7] J. Konnert, Acta Crystallogr. A 32, 614 (1976); J. Konnert, W. Hendrickson, ibid. A 36, 344 (1980).
- [8] Einzelheiten der Lösung und Verfeinerung siehe J. L. Flippin-Anderson, J. Konnert, R. D. Gilardi, Acta Crystallogr. B, im Druck.
- [9] E. M. Layton, R. D. Kross, V. A. Fassel, J. Chem. Phys. 25, 135 (1956).
- [10] A. Eckell, R. Huisgen, Chem. Ber. 110, 571 (1977).

Capto-dative Substituenteneffekte und der Indigo-Grundchromophor

Von Martin Klessinger^[*]

Das kürzlich von Viehe et al.^[1] diskutierte Prinzip der Radikalstabilisierung durch capto-dative Substitution erweist sich als grundlegendes Modell zum Verständnis vieler Eigenschaften organischer Verbindungen, das nicht nur bei Synthesen mit Radikalen und Radikophilen von Bedeutung ist. Dies sei am Beispiel des Indigo-Grundchromophors (1) erläutert, dessen ungewöhnliche Farbigkeit^[2] sich auf der Grundlage des Prinzips der capto-dativen Substitution leicht erklären läßt. Zugleich zeigt dieses Beispiel, daß die Effekte

der capto-dativen Substitution mit dem einfachen HMO-Modell besonders leicht abgeschätzt werden können.



Das π -Elektronensystem des Indigo-Grundchromophors läßt sich nach Abbildung 1 formal aus zwei gleichen Teilstücken aufbauen, wobei die Verknüpfung zweier radikalischer Zentren ein bindendes und ein antibindendes π -MO der mit je zwei Donor- und Acceptorgruppen substituierten

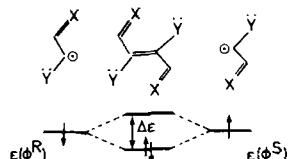


Abb. 1. Aufbau des Indigo-Grundchromophors aus zwei capto-dativ stabilisierten Radikalen; Wechselwirkung der einfach besetzten π -MOs.

zentralen Doppelbindung liefert. Ist die energetische Aufspaltung dieser beiden MOs hinreichend klein, so bilden sie das HOMO und das LUMO des Gesamtsystems, und die Differenz $\Delta\epsilon$ ihrer Orbitalenergien ist für die langstwellige Lichtabsorption ausschlaggebend.

Im Bereich der HMO-Näherung gilt nach der Störungstheorie 1. Ordnung^[3]

$$\Delta\epsilon = 2 c_p^R c_\sigma^S \beta_{\mu\sigma}$$

Die Orbitalenergiedifferenz $\Delta\epsilon$ ist also um so geringer, je kleiner dem Betrage nach die LCAO-MO-Koeffizienten c_p^R und c_σ^S der einfach besetzten MOs ϕ^R und ϕ^S der Teilsysteme R und S an den Verknüpfungsstellen ρ und σ sind. Diese Koeffizienten lassen sich ebenfalls mit der Störungstheorie in Abhängigkeit von den HMO-Parametern h_X und h_Y für die Coulomb-Integrale $\alpha_X = \alpha + h_X \beta$ bzw. $\alpha_Y = \alpha + h_Y \beta$ der Heteroatome X und Y abschätzen^[4]; ausgehend vom Butadienid-Ion als isoelektronischem Kohlenwasserstoff findet man

$$c_p^R = -0.372 + 0.184 h_X - 0.304 h_Y$$

c_p ist also um so kleiner, je elektronegativer X und je weniger elektronegativ Y ist, je ausgeprägter also die Acceptor- und Donoreigenschaften der Substituenten $-\text{C}=\text{X}$ und $-\text{Y}$ am radikalischen Zentrum sind. Dies sind genau die Bedingungen, die einer möglichst weitgehenden Delokalisierung des ungepaarten Elektrons entsprechen.

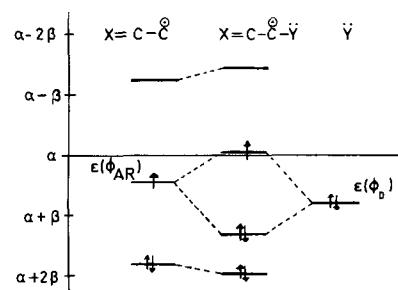


Abb. 2. Orbitalenergie-Korrelationsdiagramm für die capto-dative Stabilisierung eines Radikalzentrums durch die Substituenten $-\text{C}=\text{X}$ und $-\text{Y}$ (die Daten wurden aus einer HMO-Rechnung mit $h_X = 1.0$ und $h_Y = 0.8$ gewonnen).

[*] Prof. Dr. M. Klessinger
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Aus dem Orbitalenergie-Korrelationsdiagramm (Abb. 2) wird deutlich, daß die anschauliche Bedingung der Delokalisierung des Radikal-Elektrons mit den energetischen Kriterien für eine optimale capto-dative Radikalstabilisierung übereinstimmt: Die Wechselwirkung zwischen dem durch die Acceptorgruppe $-\text{C}=\text{X}$ substituierten Radikalzentrum und der Donorgruppe $-\text{Y}$ ist als störungstheoretischer Effekt 2. Ordnung um so größer, je geringer der Unterschied der entsprechenden Orbitalenergien ist^[3], d. h. je enger benachbart das einfach besetzte π -MO ϕ_{AR} des Radikals $\text{X}=\text{C}=\text{C}$ und das doppelt besetzte Donor-MO ϕ_{D} sind. Ausgehend vom Allylradikal ergibt die Störungstheorie 1. Ordnung für die Energie ϵ_{AR} des einfach besetzten Radikal-MOs $\epsilon_{\text{AR}} = \frac{1}{2}h_X\beta$, während die Energie ϵ_{D} des Donororbitals durch $\epsilon_{\text{D}} = h_Y\beta$ gegeben ist; die optimale Stabilisierung wird also für $h_Y = \frac{1}{2}h_X$ erzielt. Ein Blick auf die üblichen Parameterwerte^[5] zeigt, daß dieser Fall mit den gängigen Heteroatomen (N, O, S etc.) nicht erreicht werden kann, aber um so besser angenähert wird, je größer h_X und je kleiner h_Y ist, je ausgeprägter also die Donor- und Acceptor-eigenschaften der Substituenten sind.

Abbildung 2 zeigt weiterhin, daß die Stabilisierung des capto-dativ substituierten Systems größer ist als die Summe der Substituenteneffekte: Bei Verwendung der angegebenen Parameterwerte resultiert die Wechselwirkung des Radikalzentrums mit der Acceptorgruppe $-\text{C}=\text{X}$ oder mit der Donorgruppe $-\text{Y}$ in einer Stabilisierung des π -Systems um 0.81 β bzw. um 0.68 β ; die capto-dative Gesamtstabilisierung beträgt 1.67 β , ist also um 0.18 β größer als die Summe der Einzeleffekte.

Eine quantitative Erfassung der optimalen Radikalstabilisierung aufgrund der Donor- und Acceptor-eigenschaften der Substituenten unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkungseffekte ist mit dem LCFO-Modell^[6] möglich^[7].

Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 597]

- [1] H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 91, 982 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 917 (1979). – Prof. Viehe danke ich für eine anregende Diskussion über das Prinzip der capto-dativen Substitution.
- [2] M. Klessinger, W. Lutke, *Tetrahedron* 19, Suppl. 2, 315 (1963).
- [3] M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO Theory of Organic Chemistry*. Plenum Press, New York 1975.
- [4] E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*. Bd. 1. Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 179.

Metalloporphyrin-katalysierte Hydroxylierung von Cyclohexan durch Alkylhydroperoxide: Besondere Effizienz von Eisenporphyrinen^[**]

Von Daniel Mansuy, Jean-François Bartoli,
Jean-Claude Chottard und Marc Lange^[*]

Die Hydroxylierung nichtaktivierter Alkane durch O_2 in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder durch Zwei-Elektronen-Oxidationsmittel wie Alkylhydroperoxide, Peroxysäuren oder Iodosylbenzol wird von Cytochrom P 450 katalysiert^[1]; möglicherweise fungiert dabei eine Eisen-Sauerstoff-Spezies mit hochvalentem Eisen als Sauerstoffüberträger^[1, 2]. Es sind nur sehr wenige andere Systeme bekannt, die unter solch milden Bedingungen die Hydroxylierung von Alkanen effektiv katalysieren^[1a]. Ein neues Beispiel sind Iodosylarene in Gegenwart von Eisenporphyrinen^[3, 4]. In Fortführung unserer Arbeiten über den Mechanismus der Reaktionen zwischen Hämoproteinen oder Metalloporphyrinen und Zwei-Elektronen-Oxidationsmitteln^[5] sowie über Katalysatoren zur Hydroxylierung von Alkanen haben wir die Fähigkeit mehrerer Metalloporphyrine verglichen, die Cyclohexanhydroxylierung durch Alkylhydroperoxide zu katalysieren^[6].

Cumolhydroperoxid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$) ist in einem 1:1-Gemisch von Benzol und Cyclohexan bei 20 °C tagelang stabil. Zugabe katalytischer Mengen *meso*-Tetraphenylporphyrin-eisen(III)-chlorid ($\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$) führt zur schnellen Zersetzung des Hydroperoxids ($t_{1/2} \approx 1$ min) unter Bildung nahezu stöchiometrischer Mengen Cumol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) (95%) und wenig Acetophenon (≈ 2 –4%). Durch Hochdruckflüssigkeits- und Gaschromatographie ließ sich die gleichzeitige Bildung von Cyclohexanol und Cyclohexanon beobachten, die durch Destillation oder Chromatographie über Silicagel isoliert werden konnten; ihre Endkonzentration, die schon nach 10 min erreicht war, betrug 40 bzw. 20% (bezogen auf eingesetztes Hydroperoxid)^[7]. $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ fungierte als echter Katalysator: UV/VIS-spektroskopisch war nach der Reaktion keine Veränderung an ihm nachzuweisen. Unter Argon wurden ähnliche Ausbeuten an Cyclohexanol und Cyclohexanon wie unter O_2 erhalten, doch verlief die Reaktion etwas schneller. Wenn man berücksichtigt, daß zur Bildung von Cyclohexanon zwei mol Oxidationsmittel pro mol Cyclohexan notwendig sind, dienten 80% des Hydroperoxids zu dessen Oxidation. Weder Eisen(II)- noch Eisen(III)-chlorid noch freies Porphyrin

Tabelle 1. Oxidation von Cyclohexan mit Cumolhydroperoxid [a] in Abhängigkeit vom Katalysator (Molverhältnis 120:1:0.05) [b].

Katalysator		Fe(TPP)Cl	TPPH ₂ oder FeCl_3 oder FeCl_2	Co ^{II} (TPP) [d]	M ^{II} (TPP) M = Cu, Ni, Zn, Mg	M ^{IV} (TPP)O M = Ti, V	Mn ^{III} (TPP)Cl	Os(TPP)(CO)(py) [d]
Ausb. [%] [c]	Cyclohexanol	40	0 [e]	45	0 [e]	0	1	5
nach 15 min	Cyclohexanon	20	0	23	0 [e]	0	25 nach 10 d 0.5 12 nach 10 d	2.5
$t_{1/2}$ von $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$	1–2 min	[e]		0.3 min	[f]	[f]	3 d	3.5 h

[a] Es wurde käufliches Reagens (Fluka) mit 30% Cumol verwendet; die gleichen Ergebnisse wurden auch mit reinem Cumolhydroperoxid und $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ erhalten. [b] 50 nmol Hydroperoxid wurden zu 2.5 mmol Katalysator in 6 ml Benzol/Cyclohexan (1:1) gegeben; FeCl_2 und FeCl_3 wurden vorher in der gerade notwendigen Menge Acetonitril gelöst. [c] Bezogen auf eingesetztes Hydroperoxid. [d] Das UV/VIS-Spektrum des Porphyrins (in Benzol für Ost(TPP)(CO)(py), in Pyridin für Co(TPP)) ist nach der Reaktion stark verändert. [e] 5% Cyclohexanol nach 20 d. [f] Keine Zersetzung des Hydroperoxids nach 2 d.

- [5] A. Streitwieser: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. Wiley, New York 1961.
- [6] M. Klessinger, *Theor. Chim. Acta* 49, 77 (1978).
- [7] M. Klessinger, W. Merker, unveröffentlicht; vgl. W. Merker, Diplomarbeit, Universität Münster 1980.

[*] Dr. D. Mansuy, Prof. Dr. J. F. Bartoli, Dr. J. C. Chottard, Dr. M. Lange
Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure,
Associé au CNRS
24, rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[**] Wir danken Dr. P. Battioni für Os(TPP)(CO)(py) und Ti(TPP)(O).