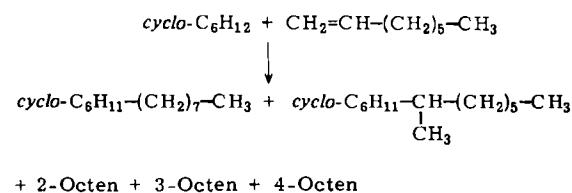


ist die Umkehrung der Disproportionierung von Alkyradikalen. Im Gegensatz zur intensiv untersuchten Homolyse von Einfachbindungen (b) – der Umkehrung der Rekombination von Alkyradikalen – wurde die Symproportionierung nicht eindeutig nachgewiesen^[2].



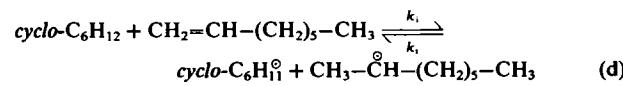
Die Aktivierungsenthalpie der bimolekularen Reaktion (a) ist wesentlich niedriger als die der unimolekularen Homolyse (b); sie ist gleich der negativen Reaktionsenthalpie der Radikaldiisproportionierung und damit einfach mit thermochemischen Methoden zu berechnen^[3]. In einigen speziellen Fällen wurde die Symproportionierung zur Erklärung des Reaktionsverlaufs diskutiert: Das klassische Beispiel ist die Startreaktion der spontanen Polymerisation von Styrol. Die neuesten Befunde von Pryor sprechen aber eher gegen eine solche Startreaktion^[1b].

Schon früher^[10] zeigten wir, daß Alkane in einer thermisch initiierten Reaktion an Alkene addiert werden können. Die Untersuchung der Kinetik der Addition von Cyclohexan an 1-Octen ergab eindeutig, daß es sich um eine Radikalkettenreaktion handelt.



Cyclohexan und 1-Octen (Molverhältnis 100:1) wurden bei 360–450°C und 200 bar unter Ausschluß von Sauerstoff bis ca. 90% Umsatz umgesetzt. 1-Octen reagiert in zwei Parallelreaktionen unter Bildung der Addukte 1-Cyclohexyloctan und 2-Cyclohexyloctan (Gesamtausbeute der Addukte ca. 50% bezogen auf 1-Octen; Verhältnis der beiden Regioisomere 94.9:5.1) sowie isomerer Octene. Daneben werden im Produktgemisch *n*-Octan und Cyclohexylcyclohexan nachgewiesen. Die Kinetik der Startreaktion läßt sich mit Gleichung (c) beschreiben. Damit kommt nur die Symproportionierung (d) von Cyclohexan und 1-Octen zu einem Cyclohexyl- und einem *n*-Octylradikal als Startreaktion in Frage.

$$v_{\text{Start}} = k_i [1\text{-Octen}][\text{Cyclohexan}] \quad (c)$$



Die quasistationäre Radikalkonzentration ergibt sich aus dem experimentellen Wert von $\lg(k_i/k_s)^{1/2} = -6.89$ zu $[\text{Cyclohexyl}]_{\text{exp.}} = 5.82 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ bei 450°C und 200 bar. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Radikalkonzentration von $[\text{Cyclohexyl}]_{\text{ber.}} = 5.83 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, die sich aus der Berechnung des Gleichgewichts (d) aus thermochemischen Daten ergibt.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung können nur mit der Startreaktion (d) befriedigend gedeutet werden. Andere Startreaktionen wie Homolyse von CC-Bindungen des Alkans oder des Alkens, bimolekulare Disproportionierung von Alken oder intermediäre Bildung eines 1,2-Diradikals, verbunden mit einer H-Abstraktion vom Alkan, führen zu anderen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen, anderen Aktivierungsenergien oder ganz anderen A-Faktoren. Ein zweistufiger Reaktionsweg über ein 1,2-

Diradikal kann eindeutig ausgeschlossen werden; er wäre um Zehnerpotenzen langsamer als die beobachtete Reaktion. Dies bedeutet, daß die thermische Radikalbildung aus Alkan und Alken einstufig als bimolekulare Metathese ablaufen muß, also in der Tat als Umkehrung der Disproportionierung von Alkyradikalen mit dem gleichen Übergangszustand^[1a]. Kinetik und Thermodynamik stehen somit in Übereinstimmung mit einer Startreaktion gemäß Gleichung (a). Diese kann zur Untersuchung radikalischer Reaktionen über einen weiten Temperaturbereich und ohne Zusatz spezieller Radikalstarter genutzt werden. Der Reaktionstyp spielt sicherlich in Crackprozessen eine wichtige Rolle^[2b]; er muß auch intramolekular ablaufen und ist möglicherweise in thermischen intramolekularen Reaktionen wie der Retro-En-Reaktion von Bedeutung.

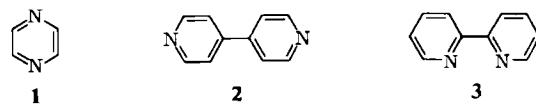
Eingegangen am 26. Januar,
in veränderter Fassung am 13. September 1983 [Z 256]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1256–1266

- [1] a) N. N. Semjonow: *Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit*, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 298; b) W. A. Pryor: *Organic Free Radicals*, ACS Symp. Ser. 69 (1978) 33.
- [2] M. L. Boyd, M. H. Back, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 2427.
- [3] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1976, S. 156.
- [10] a) J. O. Metzger, J. Hartmanns, P. Köll, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1891; b) J. O. Metzger, J. Hartmanns, D. Malwitz, P. Köll „Thermal Organic Reactions in Supercritical Fluids“, in M. E. Paulaitis, J. M. L. Penninger, R. D. Gray, H. W. P. Davidson: *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*, Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor 1983, S. 515.
- [26] A. V. Gorokhovskii, A. D. Stepuhoviek, *Kinet. Katal.* 22 (1979) 839.

Radikalprodukte aus Einelektronen-Übertragungsreaktionen von Lithium-triethylhydridoborat, nachgewiesen durch ESR- und Multikern(¹H, ¹⁰B, ¹¹B, ¹⁴N)-ENDOR-Spektroskopie

Von Wolfgang Kaim* und Wolfgang Lubitz*

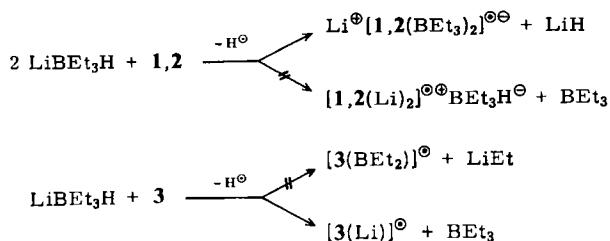
In der Reihe der als Reduktionsmittel verwendbaren Hydride nimmt Lithium-triethylhydridoborat LiBEt₃H („Superhydrid“) eine herausragende Stellung ein, da seine Reduktionskraft die von Lithium-tetrahydridoaluminat LiAlH₄ wesentlich übertrifft^[1]. Weil in jüngster Zeit das Auftreten paramagnetischer Produkte in SET(Single Electron Transfer)-Reaktionen elektronenärmer Substrate mit Alkylderivaten und Hydriden von Li, Mg, Zn sowie Al zunehmende Beachtung gefunden hat^[4], ohne daß diese Radikale immer zutreffend identifiziert wurden^[4a,c], haben wir die als Elektronentransfer-Substrate geeigneten N-Heterocyclen Pyrazin 1^[6], 4,4'-Bipyridin 2 und 2,2'-Bipyridin 3 mit LiBEt₃H in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt.



Es entstehen beständige Radikale, deren Identität sich durch einen ESR-spektroskopischen Vergleich mit auf konventionellem Weg erzeugten Spezies^[8] aufklären läßt.

[*] Dr. W. Kaim
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Dr. W. Lubitz [+]
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[+] Gegenwärtige Anschrift: Department of Physics, University of California, La Jolla, CA 92093 (USA).



Die paramagnetischen Boran-Komplexe $[1(\text{BEt}_3)_2]^{\ominus\ominus}$ und $[2(\text{BEt}_3)_2]^{\ominus\ominus}$ wurden auch durch Elektron-Kern-Doppelresonanz (ENDOR) und Elektron-Kern-Kern-Dreifachresonanz (TRIPLE) in Lösung charakterisiert, wobei neben den ^1H - und ^{14}N -Signalen erstmalig Resonanzlinien der Isotope des Bors beobachtet werden konnten (Fig. 2).

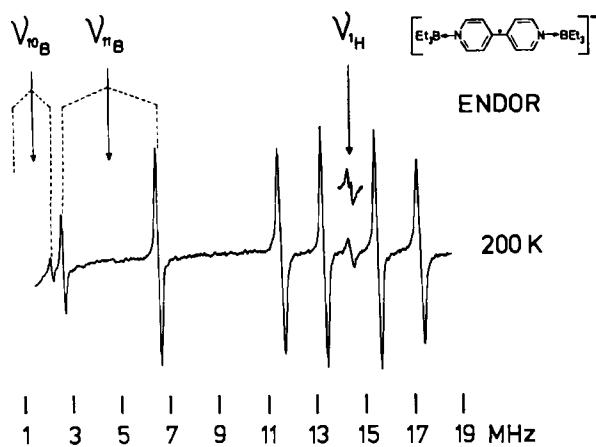
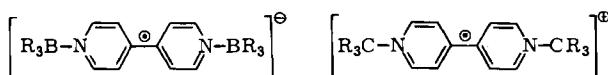


Fig. 2. Elektron-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-Spektrum des aus 4,4'-Bipyridin 2 und LiBEt_3H in THF erhaltenen Radikals $[2(\text{BEt}_3)_2]^{\ominus\ominus}$ bei 200 K. Entsprechend der ENDOR-Resonanzbedingung $\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_n \pm \alpha_n/2|$ werden Linienpaare für eine ^{11}B - und drei ^1H -Kopplungen gefunden, die jeweils um die freie Kernfrequenz ν_n zentriert sind (^1H : $\nu_H = 14.40$ MHz, Kernspin $I = 1/2$; ^{11}B : 81.17% natürliche Häufigkeit, $\nu_{11\text{B}} = 4.62$ MHz, $I = 3/2$). Für das Isotop ^{10}B (18.83%, $\nu_{10\text{B}} = 1.55$ MHz, $I = 3$) liegt die tieffrequente Linie unterhalb von 1 MHz und kann aus apparativen Gründen nicht mehr beobachtet werden. Die ^{14}N -Signale sind erst bei höherer Temperatur registrierbar (vgl. Supplement). Meßbedingungen: 100 W RF-Leistung, 40 mW Mikrowellenleistung (X-Band), 10 kHz Frequenzmodulation, Hub ± 60 kHz, 1 Scan mit 1.25 s Zeitkonstante.

Die Voraussetzungen, Heterokern-ENDOR-Signale zu beobachten^[12], sind bei diesen Radikalkomplexen besonders günstig, da sich das ungepaarte Elektron überwiegend im π -System des Heterocyclus befindet. Die vollständige Analyse der Spektren liefert Hyperfeinkopplungskonstanten einschließlich ihrer Vorzeichen sowie Informationen über das Relaxationsverhalten der einzelnen Kernsorten.

Die Selektivität der Bildung des Radikalkomplexes bedarf einer Erläuterung. Anders als mit LiAlH_4 entsteht aus 1 und LiBEt_3H nicht das Tripelion $[1(\text{Li})_2]^{\ominus\ominus}$ ^[4b, 6], sondern ein anionischer Bis(triethylboran)-Komplex; Ursache hierfür ist die hohe Lewis-Acidität von Triethylboran. Der entsprechende Radikalkomplex mit 4,4'-Bipyridin (Fig. 2) ist isoelektronisch mit den bekannten Viologen-Radikalkationen:



2,2'-Bipyridin 3 dagegen ergibt mit LiBEt_3H das Li^+ -Ionenpaar und keinen Diorganoboron-Komplex – ein Effekt der hier ungünstigeren Chelatstruktur^[8c]. Koordinationseffekte spielen demnach nicht nur bei der Bildung der diamagnetischen Reaktionsprodukte eine Rolle, sie beeinflussen auch die auf dem „escape“-Weg^[6] entstehenden Radikalprodukte bei SET-Reaktionen. Zur Identifizierung dieser Radikalprodukte erweist sich die Kombination ENDOR/TRIPLE-Spektroskopie als Methode der Wahl; insbesondere seit Heterokern-Untersuchungen mit diesen Methoden möglich sind.

Eingegangen am 6. Juli 1983 [Z 454]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1209–1220

- [1] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1669; *Tetrahedron* 35 (1979) 567; H. C. Brown, S. C. Kim, S. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1.
- [4] a) W. Kaim, *Angew. Chem.* 94 (1982) 150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 140; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 289; b) *ibid.* 94 (1982) 150 bzw. 21 (1982) 141 bzw. 1982, 298; c) *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3833; d) *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 783.
- [6] Vgl. W. Kaim, *Angew. Chem.* 95 (1983) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 171.
- [8] a) W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 677 – der borhaltige Radikal-Komplex ist als $[1(\text{BEt}_3)_2]^{\ominus\ominus}$ zu formulieren; b) *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 157; c) *Chem. Ber.* 114 (1981) 3789.
- [12] M. Plato, W. Lubitz, K. Möbius, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1202.

Aryl(hydrido)ruthenium-Komplexe durch C-H-Addition: Isolierung eines viergliedrigen Metallacyclus als Zwischenstufe**

Von Heidrun Kletzin und Helmut Werner*

Dem Problem der Aktivierung von C–H-Bindungen durch Übergangsmetalle kommt großes Interesse zu^[1a]. *Chatt* und *Davidson* hatten 1965 erstmals gezeigt, daß ein koordinativ ungesättigter Metallkomplex des Typs RuL_4 ($\text{L}_2 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$) mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff (C_{10}H_8) zu einer Aryl(hydrido)metall-Verbindung reagiert^[1b]. Später fanden *Green* et al., daß sich das bei der Thermolyse oder Photolyse von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$ entstehende $\text{W}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ähnlich verhält und in Gegenwart von Arenen Verbindungen des Typs $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH(R)}$ bildet^[1c]. Kürzlich wurde nachgewiesen, daß auch gesättigte, unsubstituierte Kohlenwasserstoffe (Cyclohexan, Neopentan) zu einer oxidativen Addition an 16-Elektronen-Fragmente wie $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}(\text{PMe}_3)$ ^[2a] oder $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}(\text{CO})$ ^[2b], die durch Photolyse von $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)$ bzw. $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}(\text{CO})_2$ entstehen, fähig sind.

Wir haben jetzt gefunden, daß auch die mit $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)$ strukturverwandten Komplexe $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{RuH}_2(\text{PiPr}_3)$ 1^[3a] und $(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)$ 5^[3b] bei Photolyse in Arenen Aryl(hydrido)metall-Verbindungen bilden^[4]. In Cyclohexan wird dagegen (für 1 als Edukt) nicht eine Reaktion mit dem Lösungsmittel, sondern eine intramolekulare oxidative Addition einer Methyl-C–H-Bindung des Triisopropylphosphanliganden an das Metall

[*] Prof. Dr. H. Werner, H. Kletzin
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Vorgetragen beim XII. Sheffield-Leeds International Symposium on Organometallic, Inorganic and Catalytic Chemistry am 28. 3. 1983 in Sheffield. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG, Ludwigshafen, und der DEGUSSA AG, Hanau, unterstützt. Dr. G. Lange und Dr. D. Scheutzow danken wir für Massen- und 400MHz-NMR-Spektren.