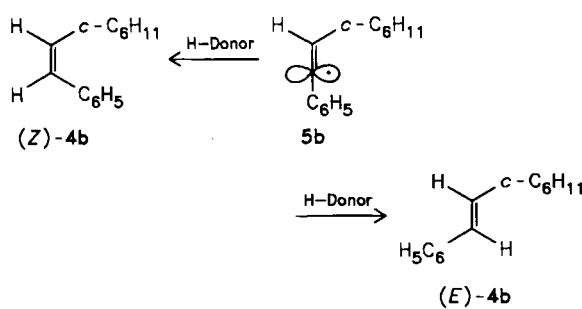


Die Annäherung des H-Donors von der *anti*-Seite des Vinylradikals **5b** (von der Cyclohexylgruppe abgewandt) erfordert also eine geringere Aktivierungsenthalpie als der



Angriff von der *syn*-Seite. Dabei nimmt der Energieunterschied $\Delta H^+((E)\text{-}4\text{b}) - \Delta H^+((Z)\text{-}4\text{b})$ mit sinkender Reaktivität des H-Donors zu. Er steigt von 2.5 (Cyclohexylquecksilberhydrid) über 4.6 (Tributylzinnhydrid) auf 11.7 kJ/mol (Cyclohexan). In dieser Reihenfolge sinkt die Geschwindigkeit der H-Übertragung auf Alkyradikale um etwa den Faktor 10⁷^[4].

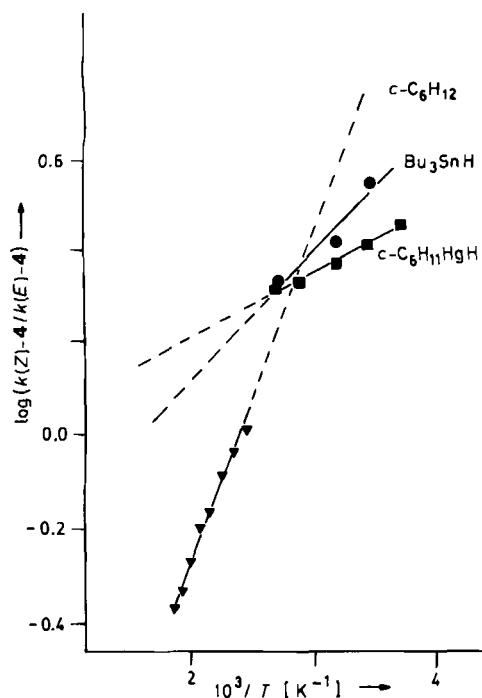


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Stereoselektivität für die H-Übertragung auf das Vinylradikal **5b** durch *c*-C₆H₁₂, Bu₃SnH und *c*-C₆H₁₁HgH als H-Donoren.

Offenbar machen sich die Unterschiede der sterischen Abschirmung auf die Aktivierungsenthalpien um so stärker bemerkbar, je weniger reaktiv der H-Donor ist, weil in den späteren Übergangszuständen der Abstand zwischen den reagierenden Zentren kleiner ist^[5]. Da in der gleichen Reihenfolge auch die Unterschiede der Aktivierungsentropien von 1.2 über 7 auf 28 J mol⁻¹ K⁻¹ anwachsen, führt die Kompensation der Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien zu einer isoselektiven Temperatur^[6], die bei 60–80°C liegt (Abb. 1). In diesem Temperaturbereich

reagieren die geprüften H-Donoren mit der gleichen Stereoselektivität. Bei Cyclohexan^[7] sind die Entropie-Effekte so groß, daß oberhalb von 140°C das Isomer (*E*)-**4b** zum Hauptprodukt wird. So beträgt bei 0°C das Verhältnis (*Z*)-**4b** : (*E*)-**4b** mit Bu₃SnH als H-Donor 78 : 22, während sich bei 260°C mit Cyclohexan als H-Donor die Stereoselektivität zu 29 : 71 umkehrt^[7].

Diese Untersuchungen am Vinylradikal **5b** zeigen, wie sich Stereoselektivitäten von Radikalreaktionen durch Variation der H-Donoren (Radikalfänger) und der Reaktions-temperatur lenken lassen.

Eingegangen am 13. Januar 1987 [Z 2045]

- [1] B. Giese, *Angew. Chem.* 97 (1985) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 553; *Radicals in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1986.
- [2] B. Giese, S. Lachhein, *Angew. Chem.* 94 (1982) 780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 768; B. Giese, G. Kretzschmar, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3175.
- [3] Der Phenylsubstituent erzwingt die sp-Hybridisierung am Radikalzentrum: R. M. Kochik, J. A. Kampmeir, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6733; J. E. Bennett, J. A. Howard, *Chem. Phys. Lett.* 9 (1971) 460; L. Bonazzola, S. Fenistein, R. Marx, *Mol. Phys.* 22 (1971) 689.
- [4] Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die H-Übertragung auf Alkyradikale kann für Cyclohexylquecksilberhydrid, Tributylzinnhydrid und Cyclohexan bei 20°C zu etwa 10⁷, 10⁶ bzw. 1 L mol⁻¹ s⁻¹ bestimmt: B. Giese, G. Kretzschmar, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3160; C. Chatgilialoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7739; D. J. Boddy, E. W. R. Steacie, *Can. J. Chem.* 39 (1961) 13.
- [5] Spätere Übergangszustände für langsamere Reaktionen werden vom Hammond-Postulat gefordert: G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
- [6] B. Giese, *Angew. Chem.* 89 (1977) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 125; *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 438.
- [7] Zur Durchführung der Experimente mit Cyclohexan siehe J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 488. Kontrollexperimente zeigen, daß sich bis 260°C eine nachträgliche Isomerisierung (*Z*)-**4b** → (*E*)-**4b** noch nicht bemerkbar macht.

Stabilisierung des Kations [AlMe₂]⁺ durch Kronenether^{**}

Von *Simon G. Bott, Abbas Alvanipour, S. David Morley, David A. Atwood, C. Mitchell Means, Anthony W. Coleman und Jerry L. Atwood**

Obwohl Alkylaluminiumverbindungen seit über 30 Jahren auf vielen Gebieten der Chemie eine bedeutende Rolle spielen, ist die einfache Spezies [AlMe₂]⁺ in Gegenwart von neutralen Donorliganden bisher nicht strukturell charakterisiert worden^[1]. Wir fanden nun, daß Kronenether dieses Kation stabilisieren und berichten über die interessanten strukturellen Gegebenheiten, die aus der Koordination an [18]Krone-6 und [15]Krone-5 resultieren.

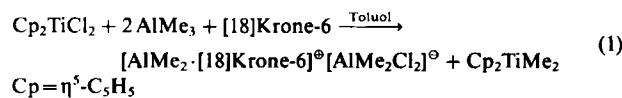
Kürzlich haben wir gezeigt, daß das Kation [AlCl₂]⁺ bei der Reaktion von AlCl₃^[2], EtAlCl₂^[3,4] und Et₂AlCl^[5] mit Kronenethern wie [15]Krone-5 und [18]Krone-6 gebildet wird^[6]. Kronenether werden aber gar nicht benötigt: [AlCl₂]⁺ entsteht auch aus EtAlCl₂ und zwei Äquivalenten Dimethoxyethan^[7] oder aus AlCl₃ und vier Äquivalenten

[*] Prof. Dr. J. L. Atwood, Dr. S. G. Bott, Dr. A. Alvanipour, S. D. Morley, D. A. Atwood, C. M. Means, Dr. A. W. Coleman
Department of Chemistry, University of Alabama
Tuscaloosa, AL 35487 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation gefördert.

Tetrahydrofuran in Toluol^[8]. Von den kationischen Spezies existieren zwei Strukturtypen; der eine Typ enthält *cis*-, der andere *trans*-ständige Chloridliganden. In $[\text{AlCl}_2 \cdot [18]\text{Krone-6}]^\oplus$ ist Aluminium oktaedrisch koordiniert, und die Chloridliganden stehen *cis* zueinander^[4]. In $[\text{AlCl}_2 \cdot [15]\text{Krone-5}]^\oplus$ mit pentagonal-bipyramidaler Anordnung nehmen die Chloridliganden *trans*-Stellung ein.

Bei unseren Versuchen, Spezies aus dem Umfeld der Ziegler-Natta-Katalyse mit Kronenethern abzufangen, haben wir das Kation $[\text{AlMe}_2]^\oplus$ oft beobachtet. In einem typischen Experiment wird ein Äquivalent Cp_2TiCl_2 mit zwei Äquivalenten AlMe_3 in Gegenwart von einem Äquivalent $[18]\text{Krone-6}$ in Toluol umgesetzt^[9]. Dabei spielt sich folgende Reaktion ab [Gl. (1)]:



Ähnliche Reaktionen können für Cp_2ZrCl_2 und CpTiCl_3 formuliert werden. Bei allen diesen Umsetzungen wurde $[\text{AlMe}_2 \cdot [18]\text{Krone-6}]^\oplus$ erhalten^[10]. $[\text{AlMe}_2 \cdot [15]\text{Krone-5}]^\oplus$ entstand analog Gleichung (1) bei Verwendung von $[15]\text{Krone-5}$ sowie durch Reaktion von CoCl_2 mit AlMe_3 und $[15]\text{Krone-5}$ (in Toluol, Molverhältnis 1:4:1)^[11].

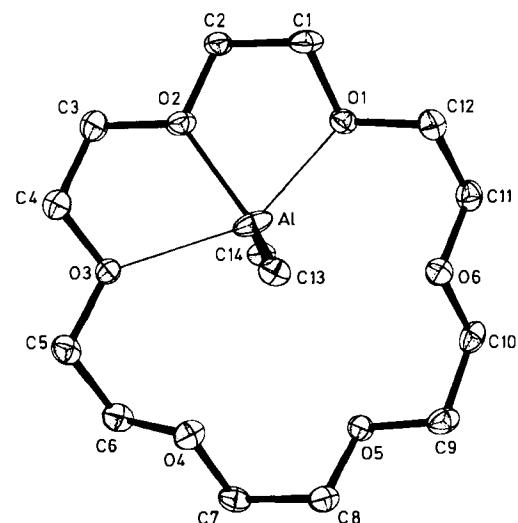


Abb. 1. Struktur des Kations von $[\text{AlMe}_2 \cdot [18]\text{Krone-6}]^\oplus [\text{AlMe}_2\text{Cl}_2]^\ominus$ im Kristall [12, 13].

Die Struktur des Kations $[\text{AlMe}_2 \cdot [18]\text{Krone-6}]^\oplus$ ist in Abbildung 1 wiedergegeben^[12, 13]. Das überraschendste an dieser Struktur ist, daß der Kronenether eine völlig symmetrische Konfiguration aufweist. Die sechs Sauerstoffatome sind coplanar mit Abweichungen von nur 0.29 Å. Das Aluminiumatom ist mit einem Abstand von 1.929(5) Å fest an O2 koordiniert und steht darüber hinaus in Wechselwirkung mit O1 und O3 (2.181(5) bzw. 2.435(5) Å). Der Abstand zu O3 ist zwar nunmehr der längste^[14], der einer echten Al–O-Bindung zugeschrieben wird, doch wird die Wechselwirkung zusätzlich durch den Winkel Me–Al–Me von 140.6(3)° bestätigt. Bei Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien ergibt sich sogar noch eine schwache Wechselwirkung des Aluminiumatoms mit O6 (Al···O6 = 3.093(5) Å). Dagegen haben O4 und O5 keinen solchen Kontakt mehr (Al···O = 3.460(5) bzw. 3.800(5) Å). Die beiden Methylgruppen sind deutlich in Richtung O5 geneigt. Das Aluminiumatom sollte jedoch als fünffach

koordiniert betrachtet werden. Die beiden Al–C_(Methyl)-Abstände im Kation sind kurz verglichen mit denen im Anion (Kation: Al–C13 = 1.915(6), Al–C14 = 1.939(7) Å; Anion: 2.005(7) und 2.053(6) Å).

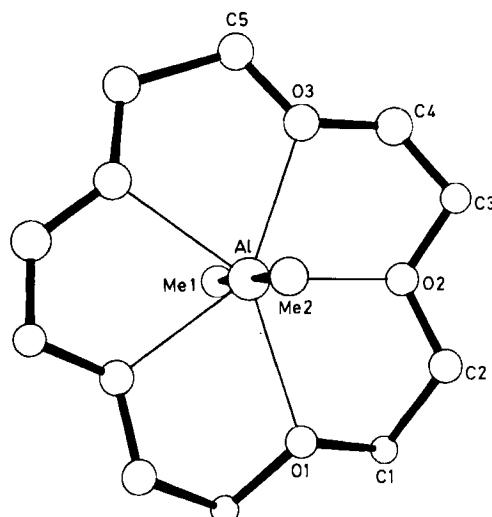


Abb. 2. Struktur des Kations von $[\text{AlMe}_2 \cdot [15]\text{Krone-5}]^\oplus [\text{AlMe}_2\text{Cl}_2]^\ominus$ im Kristall. Al–O1 2.26(1), Al–O2 2.18(1), Al–O3 2.13(1) Å [13, 15].

Abbildung 2 zeigt die Struktur von $[\text{AlMe}_2 \cdot [15]\text{Krone-5}]^\oplus$ ^[13, 15]; sie ähnelt der des Kations $[\text{AlCl}_2 \cdot [15]\text{Krone-5}]^\oplus$ ^[3]. Die Al–C-Abstände betragen 1.99(1) und 2.01(1) Å, und der Winkel Me–Al–Me beträgt 178(1)°.

Diese Untersuchungen legen nahe, daß $[\text{AlR}_2]^\oplus$ -Spezies bei Reaktionen in Ziegler-Natta-Systemen mit Donorliganden eine wichtige Rolle spielen könnten.

Eingegangen am 2. Januar,
ergänzte Fassung am 2. Februar 1987 [Z 2035]

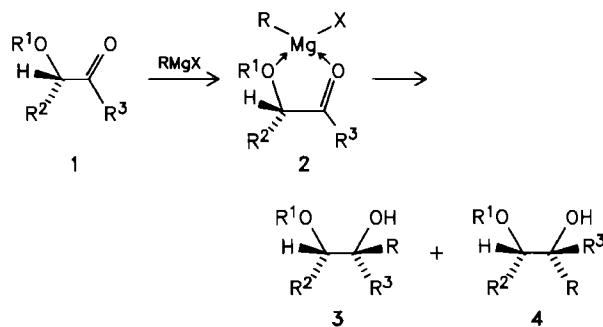
- [1] Untersuchungen in Lösung legten die Existenz von $[\text{AlR}_2]^\oplus$ -Spezies nahe; siehe z. B.: E. Bonitz, *Chem. Ber.* 88 (1955) 742; H. Lehmkühl, H. D. Kobs, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2505; H. Lehmkühl, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 719 (1968) 40; R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem. 98 (1986) 851; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 861.
- [2] S. G. Bott, *Dissertation*, University of Alabama 1986.
- [3] S. G. Bott, H. Elgamal, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1796.
- [4] J. L. Atwood, H. Elgamal, G. H. Robinson, S. G. Bott, J. A. Weeks, W. E. Hunter, *J. Inclusion Phenom.* 2 (1984) 367.
- [5] H. Elgamal, *Dissertation*, University of Alabama 1985.
- [6] Die Bildung von zwei Phasen zeigt die Gegenwart von ionischem Material an („liquid clathrate“-Phänomen): J. L. Atwood in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol (Hrsg.): *Inclusion Compounds*, Vol. 1, Academic Press, London 1984, S. 375–405.
- [7] S. G. Bott, H. Elgamal, A. W. Coleman, A. J. Baskar, C. M. Means, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [8] N. C. Means, C. M. Means, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [9] In einem typischen Experiment werden 2.50 g (0.01 mol) Cp_2TiCl_2 und 2.65 g (0.01 mol) $[18]\text{Krone-6}$ in ca. 50 mL Toluol vermischt. 2.0 mL (0.02 mol) AlMe_3 werden langsam zugegeben. Die Reaktion kommt sofort in Gang. Aus der roten Lösung fallen ca. 2.64 g (62%) farbloses, kristallines Material aus, bei dem es sich laut Röntgen-Strukturanalyse um $[\text{AlMe}_2 \cdot [18]\text{Krone-6}]^\oplus [\text{AlMe}_2\text{Cl}_2]^\ominus$ handelt.
- [10] In allen Fällen wurden in den NMR-Spektren Signale registriert, die auf M–Me-Gruppierungen zurückgehen (M = Ti, Zr). Eher als Cp_2MMe_2 dürften wohl die $\text{Cp}_2\text{M}(\text{Cl})\text{Me}$ -Spezies gebildet worden sein. In geringer Ausbeute wurden andere Produkte gefunden, die anscheinend M-Krone-Verknüpfungen aufweisen. Vermutlich entsteht das Kation $[\text{AlMe}_2 \cdot [18]\text{Krone-6}]^\oplus$ beim Angriff von AlMe_2Cl auf den Kronenether; AlMe_2Cl ist das Produkt der Alkylierung des Übergangsmetalls durch AlMe_3 . Die Bildung von AlMe_2Cl aus AlMe_3 und Cp_2TiCl_2 ist bekannt: K. Claus, H. Bestian, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 654 (1962) 8; F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3611.
- [11] 0.65 g (0.005 mol) CoCl_2 werden mit 1.0 mL (1.1 g, 0.005 mol) $[15]\text{Krone-5}$ in ca. 50 mL Toluol zusammengebracht. 2.0 mL (0.02 mol) AlMe_3 werden langsam zugegeben. Die Reaktion verläuft stürmisch unter augen-

- blicklicher Bildung eines schwarzen flüssigen Clathraten. Aus diesem scheiden sich farblose, lichtempfindliche Kristalle von $[\text{AlMe}_2\cdot\text{[15]Krone-5}]\text{[AlMe}_2\text{Cl}_2]$ ab.
- [12] $P2_1/n$, $a = 11.397(4)$, $b = 12.670(4)$, $c = 17.075(6)$ Å, $\beta = 93.08(4)$ °, $V = 2462$ Å³, $Z = 4$. CAD-4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$, $2.0 \leq 2\theta \leq 46$ °, 1326 gemessene Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, MULTAN- und Differenz-Fourier-Methoden, Wasserstoffatome wurden gefunden und verfeinert, alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, $R = 0.044$.
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] In $[\text{AlCl}_2\cdot\text{Benz}[15]\text{kronen-5}]\text{[AlEtCl}_3]$ liegen die fünf Al-O-Abstände zwischen $2.03(1)$ und $2.30(1)$ Å. Der letzter genannte war bisher der längste, noch als echte Bindung beschriebene Abstand.
- [15] $Pnma$, $a = 11.184(3)$, $b = 10.928(8)$, $c = 17.717(9)$ Å, $V = 2165$ Å³, $Z = 4$. CAD-4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$, $2.0 \leq 2\theta \leq 44$ °, 110 gemessene Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, MULTAN- und Differenz-Fourier-Methoden. Der Kronenether war stark fehlgeordnet. Diskussion dieses Problems: P. C. Stark, M. Huff, E. A. Babaian, L. M. Barden, D. C. Hrncir, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Inclusion Phenom.* 5, im Druck. $R = 0.152$.

Der erste direkte Nachweis eines Cram-Chelats**

Von Manfred T. Reetz*, Michael Hüllmann und Thomas Seitz

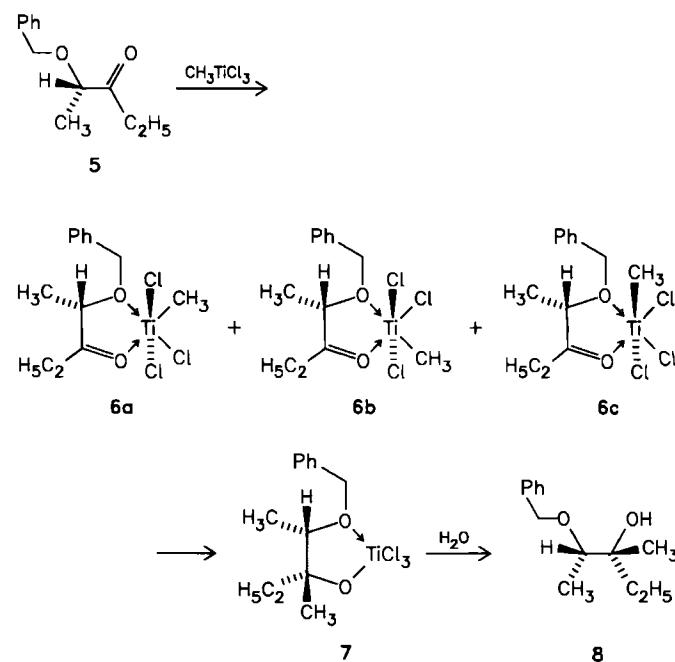
Die von Cram erstmals systematisch untersuchte Reaktion von Alkyllithium- und Grignard-Agentien mit α -chiralen α -Alkoxyketonen **1** liefert bevorzugt das „chelat-kontrollierte“ Diastereomer **3**^[1,2]. Da die reaktiveren α -Alkoxyaldehyde meist unselektiv reagieren^[2], wurden andere metallorganische Agentien getestet, wobei insbesondere Lewis-saure und/oder chelat-bildende Titanverbindungen wie CH_3TiCl_3 zu ausgezeichneten Diastereoselektivitäten führen^[3]. Crams Postulat, daß kurzlebige Chelate vom Typ **2** entstehen und von der sterisch weniger gehinderten Seite bevorzugt angegriffen werden, wird seit 30 Jahren als Modell herangezogen^[3]. Allerdings stützt es sich nur auf das stereochemische Ergebnis der CC-Verknüpfung.



Wir berichten nun über den ersten direkten Nachweis eines intermediären Cram-Chelats. Läßt man CH_3TiCl_3 oder die reaktiveren Agentien CH_3MgCl und CH_3Li mit dem Keton **5** reagieren, so entsteht als einziges Produkt das „chelat-kontrollierte“ Diastereomer **8**^[4]. Im Falle der monomeren Organotitanverbindung CH_3TiCl_3 ^[5] gelang es uns, die Reaktion bei -45°C in CD_2Cl_2 ^{13}C -NMR-spektroskopisch zu verfolgen.

Das unmittelbar nach Zugabe von CH_3TiCl_3 zum Keton **5** aufgenommene Spektrum (Abb. 1) zeigt im Carbonylbereich *zwei* Signale bei $\delta = 225.1$ und 225.9 im Verhältnis $60:40$ ^[6]. Dies bedeutet eine Tieffeldverschiebung von etwa

11 ppm relativ zum nicht-komplexierten Keton **5** ($\delta = 214.2$) und entspricht der Veränderung, die bei der Komplexbildung mit TiCl_4 ($\delta = 227.4$) beobachtet wird^[7]. Auch im anderen Teil des Ligandsystems ist ein doppelter Signalsatz zu erkennen (einige Signale fallen fast zusammen): $\delta = 7.5$ (geringe Aufspaltung im Originalspektrum zu erkennen; Methylgruppe des Ethylrestes), 15.0, 16.1, 32.4, 32.5, 75.1, 81.0, 82.4, 89.0 (Arenesignale erscheinen im δ -Bereich 129–133). Die Komplexbildung der Etherfunktion sollte eine Tieffeldverschiebung der Signale der beiden direkt an Sauerstoff gebundenen C-Atome bewirken; dies wird auch beobachtet ($\delta = 72.0$ und 80.7 in **5** versus 75.1, 81.0, 82.4 und 89.0 in **6a/6b**). Das Signal der Methylgruppe am Titan erscheint – etwas verbreitert – bei $\delta = 110.9$, d. h. um etwa 6.3 ppm hochfeldverschoben relativ zum CH_3TiCl_3 -Signal. Dies ist charakteristisch für oktaedrische Komplexe von CH_3TiCl_3 mit Donormolekülen wie Tetrahydrofuran, Diaminen oder Diphosphanen^[5].



Der direkte Nachweis des Cram-Chelats **8** gelang durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Abbildung 1 zeigt das Spektrum nach einer weiteren Stunde. Die mit **P** bezeichneten Signale markieren die Entstehung des Produktes **7**. Nach insgesamt 4 h sind neben den Aren-Absorptionen nur noch diese Signale zu erkennen (Abb. 3): $\delta = 8.4, 11.7, 25.4, 29.7, 73.5, 87.0, 103.9$. So sind z. B. die Carbonylsignale verschwunden, während die Signale der beiden Methylgruppen sowie des Ethylrestes im erwarteten Bereich sichtbar sind^[11]. Interessanterweise reagiert der diastereomere Komplex mit dem Carbonylsignal bei höherem Feld rascher; eine sichere Zuordnung (ob **6a** oder **6b**) läßt sich jedoch nicht treffen^[12].

Abbildung 2 zeigt das Spektrum nach einer weiteren Stunde. Die mit **P** bezeichneten Signale markieren die Entstehung des Produktes **7**. Nach insgesamt 4 h sind neben den Aren-Absorptionen nur noch diese Signale zu erkennen (Abb. 3): $\delta = 8.4, 11.7, 25.4, 29.7, 73.5, 87.0, 103.9$. So sind z. B. die Carbonylsignale verschwunden, während die Signale der beiden Methylgruppen sowie des Ethylrestes im erwarteten Bereich sichtbar sind^[11]. Interessanterweise reagiert der diastereomere Komplex mit dem Carbonylsignal bei höherem Feld rascher; eine sichere Zuordnung (ob **6a** oder **6b**) läßt sich jedoch nicht treffen^[12].

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. M. Hüllmann, Dipl.-Chem. T. Seitz
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.